

Struktur und Dynamik von Blockcopolymeren in dünnen Filmen

Vom Fachbereich Physik
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

genehmigte Dissertation von
M. Sc. Rosa Marianne Heckmann
aus Bochum

Darmstadt 2011
D17

Referentin:	Prof. Dr. Barbara Drossel
Korreferenten:	Prof. Dr. Bernd Stühn
	Prof. Dr. Marcus Müller (Uni Göttingen)
Tag der Einreichung:	15.12.2010
Tag der mündlichen Prüfung:	7.02.2011

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit untersuchen wir Diblockcopolymere in dünnen Schichten unter verschiedenen Aspekten: Für Blockcopolymere, die in der Schmelze Zylinder ausbilden, werden die Gleichgewichtsmorphologien in einem dünnen Film bestimmt. Die Wände des Films können eine der Monomerarten bevorzugen. In Abhängigkeit von der Wandaffinität und der Dicke des Films wird ein Phasendiagramm mit den stabilen Morphologien erstellt. Wir benutzen zwei Methoden: die selbstkonsistente Feldtheorie und die Strong Stretching Theory. Da freie Energien von Gleichgewichtsmorphologien sich häufig nur um wenige Prozent unterscheiden, müssen wir bei der Implementierung der selbstkonsistenten Feldtheorie sehr vorsichtig sein, denn die numerischen Fehler können von derselben Größenordnung sein. Aus diesem Grund gehen wir bei der Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur sehr sorgfältig vor. Wir diskutieren die Stabilität von hexagonal perforierten Lamellen und zeigen, dass diese im untersuchten Parameterbereich nur eine metastabile Morphologie darstellen können oder aufgrund von numerischen Fehlern stabil erscheinen. Auch für die Bereiche starker Segregation, die wir im Rahmen der Strong Stretching Theory untersuchen, können wir die Stabilität von hexagonal perforierten Lamellen durch einfache Abschätzungen ausschließen.

Wir untersuchen außerdem im Rahmen der dynamischen selbstkonsistenten Feldtheorie die Strukturbildung von symmetrischen Diblockcopolymeren in dünnen Filmen, die dem Blockcopolymergemisch ein Streifenmuster aufzwingen. Wir interessieren uns hierbei für die Zeitskalen, in denen das System ordnet und für die Zwischenzustände, die das System durchläuft. Wir variieren die aufgezwungene Periode für das lamellare Muster und messen, wie gut das Blockcopolymergemisch dann ordnet. Aufgrund des numerischen Aufwandes für die Integration eines Zeitschrittes beschränken wir unsere Untersuchungen auf zweidimensionale Systeme.

Außerdem entwickeln wir eine Methode, mit der man elektrische Felder in Single-Chain-In-Mean-Field-Simulationen berücksichtigen kann. Wir lösen die Maxwellgleichung für das Potential numerisch und können anhand von ein- und dreidimensionalen Testprogrammen zeigen, dass diese Methode geeignet ist, den Effekt eines starken elektrischen Feldes in SCMF-Simulationen einzubinden. Wir präsentieren ein Phasendiagramm für ein symmetrisches Diblockcopolymergemisch, in dem die Ausrichtung der Lamellen in einem dünnen Film in Abhängigkeit von der Wandaffinität und dem angelegten elektrischen Feld dargestellt sind.

Abstract

In this thesis we investigate different aspects of diblock copolymer films. We determine the equilibrium morphologies for cylinder forming blockcopolymers in thin films. We employ both Self-Consistent Field Theory and Strong Stretching Theory in order to obtain a phase diagram for these films as a function of the affinities of the minority component to the walls and the film thickness. Since the free energies of different morphologies often differ only by a few percent, we are very careful in classifying the equilibrium morphology, since the numerical inaccuracies can be of the same order of magnitude. We argue that hexagonal perforated lamellae can only be metastable morphologies, and may seem stable as a result of numerical errors.

In the framework of Dynamic Self-Consistent Field Theory we investigate the dynamics of symmetric diblock copolymers in thin films which impose a stripe pattern on the morphology. The stripe pattern is created by alternating affinities to the wall for one of the monomer species. We vary the period of the stripe pattern and measure how well the system orders into this pattern. We are also interested in different ordering processes and the time scales on which the dynamics takes place.

We also develop a method for including strong electric fields in Single-Chain-In-Mean-Field-Simulations, where we numerically solve Maxwell's equation for the potential in a thin film. We observe that lamellae become oriented along the electric field even if the affinity to the walls favors the orientation parallel to the walls. Additionally, for a one-dimensional system, we observe that ordering is destroyed by strong electric fields.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Inhalt dieser Arbeit	4
2. Untersuchung dünner Filme mit selbstkonsistenter Feldtheorie	7
2.1. Modell	7
2.1.1. Gaußsche Kette	7
2.1.2. Gaußsche Ketten in externem Feld	9
2.1.3. Zustandssumme für Blockcopolymere im äußeren Feld	10
2.1.4. Zustandssumme \mathcal{Q}	12
2.1.5. Räumliche Begrenzung durch eine Wand	15
2.1.6. Sattelpunktnäherung	16
2.2. Der Algorithmus	17
2.2.1. Lösen der Differentialgleichung für die Zustandssumme - pseudospektrale Methode	18
2.2.2. System und Vorgehen	18
2.3. Ergebnisse	19
2.3.1. Ergebnisse für zweidimensionale Systeme	20
2.3.2. Numerische Stabilität	26
2.3.3. Ergebnisse für dreidimensionale Systeme	26
2.4. Zusammenfassung	31
3. Strong Stretching Theory für Diblockcopolymere in dünnen Schichten	35
3.1. Strong Stretching Theorie	35
3.2. Numerische Strong Stretching Theorie für dünne Filme	37
3.3. Ergebnisse	42
3.3.1. Phasendiagramme	42
3.3.2. Stabilität hexagonal perforierter Lamellen	48
3.4. Zusammenfassung	49
4. Dynamik von Diblockcopolymerfilmen - Dynamische Selbstkonsistente Feldtheorie	51
4.1. Dynamische Selbstkonsistente Feldtheorie	52
4.1.1. Freie Energie für ein kompressibles System	52
4.1.2. Dynamik	52
4.1.3. Numerische Integration der Diffusionsgleichung	55
4.1.4. Weißes Rauschen und Fluktuations-Dissipations-Theorem	56
4.1.5. Implementierung des Rauschens	58
4.1.6. System	59

4.2.	Ergebnisse für zweidimensionale Systeme	60
4.2.1.	Entmischung für kleine Zeiten	60
4.2.2.	Ergebnisse für größere Zeiten	63
4.3.	Zusammenfassung	74
5.	Blockcopolymere im elektrischen Feld - Single Chain in Mean Field	77
5.1.	Single-Chain-in-Mean-Field (SCMF)	78
5.1.1.	Kompressible Diblockcopolymerschmelzen	78
5.1.2.	Unterschiede zur Mean-Field-Beschreibung	80
5.2.	SCMF-Simulationen	80
5.3.	Diblockcopolymere mit elektrischem Feld	82
5.4.	Strong Segregation Limit	83
5.5.	Weak Segregation Limit	83
5.6.	Berechnung des Potentials im Film ohne Näherungen	84
5.7.	Ergebnisse für eindimensionale Systeme	86
5.7.1.	Abschätzung zur Ordnung im System mit elektrischem Feld	86
5.7.2.	Ergebnisse aus SCMF-Simulationen	88
5.8.	Ergebnisse für dreidimensionale Systeme	93
5.9.	Zusammenfassung und Ausblick	97
6.	Zusammenfassung	99
A.	Andere Methoden - DDFT, MC und MD	101
A.1.	Dynamic Density Functional Theory	102
A.1.1.	Modell	103
A.1.2.	Zustandssumme des idealen Systems	104
A.1.3.	Nicht-ideale Zustandssumme	104
A.1.4.	Funktional der freien Energie	105
A.1.5.	Diffusionsgleichung	105
A.2.	Monte Carlo Simulationen	106
A.2.1.	Statische Monte Carlo Methoden	106
A.2.2.	Dynamische Monte Carlo Methoden	108
A.3.	Molekulardynamik	110
A.3.1.	Potentiale	112
A.3.2.	Integration	113

1. Einleitung

Blockcopolymere sind Makromoleküle bestehend aus verschiedenen Blöcken, die aus chemisch unterschiedlichen Monomeren zusammengesetzt und durch kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Die Bindungen verbieten es den Blöcken, auf einer makroskopischen Skala zu separieren.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, Blockcopolymere „zusammenzusetzen“. Je nach Anzahl der verknüpften Blöcke entstehen Di-, Tri- oder Multiblockcopolymere. Die Segmente müssen nicht linear miteinander verknüpft sein, auch der Aufbau von Pfropf- oder Sternpolymeren ist möglich. Die Eigenschaften von Blockcopolymeren lassen sich durch die Wahl der Monomere sowie die Anzahl und Länge der Blocksegmente in weiten Bereichen gezielt variieren.

In dieser Arbeit werden Diblockcopolymere untersucht. Das sind Blockcopolymere, die auf der einen Seite zu einem Anteil f aus A-Monomeren, auf der anderen Seite zu einem Anteil $1 - f$ aus B-Monomeren bestehen. Aufgrund ihrer geringen Mischungsentropie sind zwei Homopolymere vom Typ A bzw. B in der Schmelze unverträglich. Dies hat in der Regel zur Folge, dass eine makroskopische Entmischung auftritt. Da die beiden Homopolymere aber kovalent miteinander verbunden sind, wird eine Entmischung auf makroskopischer Größenskala verhindert. Stattdessen führt die Segregation der jeweiligen Blöcke zur Mikrophasenseparation, das heißt zur Ausbildung von Mikrodomänen mit einem typischen Größenbereich von 5 bis 100 nm [1].

Die zu betrachtenden Diblockcopolymere können auf verschiedene Art separieren. Die drei am häufigsten beobachteten Phasen sind die lamellare, die zylindrische und die sphärische Phase, es gibt aber noch andere, kompliziertere Phasen, die allerdings weniger stabil sind und seltener als die drei oben genannten vorkommen. Welche Phase ein Blockcopolymer ausbildet, hängt von seiner Zusammensetzung f , vom Wechselwirkungsparameter der Monomere untereinander χ (Flory-Huggins Parameter [2]), der temperaturabhängig ist, und von der Länge der Ketten N ab. Die Tendenz der Mikrophasenseparation wird im Wesentlichen durch zwei Beiträge beeinflusst: Einerseits tendiert das System aufgrund der abstoßenden Wechselwirkung der inkompatiblen Blöcke zu einer Minimierung der Kontakte zwischen A- und B-Monomeren, um den Beitrag der Wechselwirkungen in der freien Energie zu minimieren. Auf der anderen Seite verringert bei steigender Segregation sowohl die kleinere Anzahl von Kontakten der A- und B-Monomere als auch die stärkere Streckung der Ketten die Entropie.

In den letzten drei Jahrzehnten gab es eine Reihe von experimentellen und theoretischen Untersuchungen, die zum Ziel hatte, die Mikrophasenseparation zu beschreiben. Um die Komplexität eines Blockcopolymersystems zu reduzieren, wurde in frühen theoretischen Arbeiten die Annahme gemacht, dass die Dicke der Phasengrenzfläche vernachlässigbar klein ist (narrow-interphase approximation [1]). Wenn die Ketten sich stark strecken und es nur wenig Überlapp zwischen A- und B-reichen Regionen gibt, spricht man von Bereichen der starken Segregation (Strong Segregation). Experimentell findet man dies für große χ

1. Einleitung

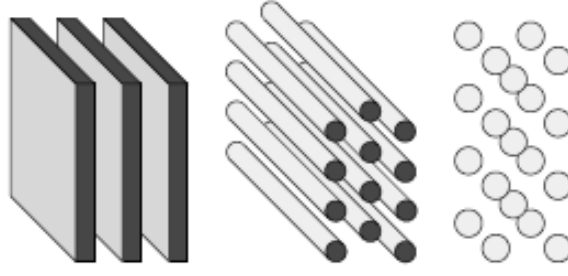


Abbildung 1.1.: Die drei häufigsten Phasen für Diblockcopolymere: Lamellen, Zylinder und Kugeln [3]

und/oder großen Polymerisationsgrad N . In Bereichen großer Segregation kann man die freie Energie des Systems relativ einfach aus der Streckungsenergie der Ketten und aus der Grenzflächenenergie bestimmen [4].

Im Gegensatz dazu konnte Leibler [5] das Phasenverhalten für Blockcopolymergemische nahe des Übergangs zur ungeordneten Phase bestimmen (Weak Segregation Limit). Leiblers Näherungen sind sinnvoll für $10.5 \leq \chi N \leq 14$. In den Bereichen schwacher Segregation sind die A- und B-Blöcke relativ gut gemischt und die Energie kann in Potenzen der Abweichung der Dichte von der Dichte der ungeordneten Phase entwickelt werden. Mit dieser Theorie konnte Leibler eine untere Grenze von $\chi N \approx 10.5$ für die Mikrophasenseparation bestimmen.

Für die Untersuchung von Blockcopolymereschmelzen mit beliebigem χN eignet sich die Selbstkonsistente Mean-Field Theorie, die den Einsatz von leistungsfähigen Computern notwendig macht. Hierbei werden die Monomer-Monomer-Wechselwirkungen in äußeren mittleren Feldern zusammengefasst und nur die äußeren Felder mit dem maximalen Beitrag zur Zustandssumme für die Berechnung der freien Energie verwendet. Whitmore und Noolandi [6] konnten erste Erfolge mit der Untersuchung von Blockcopolymeren verdünnt mit einem neutralen Lösungsmittel machen, wobei sie einen sehr großen Bereich von χN untersuchten und den Grenzfall betrachteten, bei dem die Lösungsmittelkonzentration auf 0 fällt. Dieser Formalismus wurde später verbessert, so dass diese Methode für jeden Bereich von χN anwendbar wurde [7, 8, 9]. Matsen und Schick [10] verfeinerten diese Methode durch die Einführung der “unit cell approximation” (UCA), bei der zylindrische und sphärische Einheitszellen anstelle von Wigner-Seitz Einheitszellen benutzt wurden. Dies hat den Vorteil, dass aufgrund der Symmetrie die Dichtevariationen nur noch radial sind, d.h. dass das System auf ein eindimensionales System reduziert wird.

Mit den oben beschriebenen Methoden kann man die Gleichgewichtsmorphologie eines Systems bestimmen. In den letzten Jahren wurden mit steigender Computerleistung auch zahlreiche Untersuchungen zur Dynamik von Blockcopolymergemischen durchgeführt, um den Ordnungsprozess zu beschreiben. Zur Untersuchung der Dynamik können ebenfalls Mean-Field Methoden wie Dynamic Density Functional Theory [12], External Potential Dynamics [13] und Dynamische selbstkonsistente Feldtheorie [14] angewandt werden. In DSCFT und DDFT wird die Dynamik durch eine Langevin-Gleichung für die Konzentrationen beschrieben, die für möglichst lange Zeiten integriert werden soll. Der Unterschied zwischen diesen beiden Mean-Field Methoden liegt in der Berechnung der freien Energie, die in der SCFT durch eine Sattelpunktnäherung genähert wird, während sie

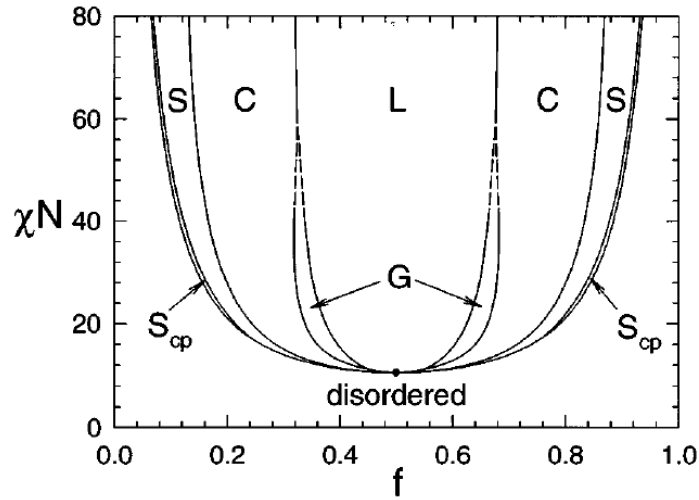


Abbildung 1.2.: Phasendiagramm eines Diblockcopolymers von Matsen und Schick [11], 1994: L:lamellar, C:hexagonal, G:gyroid, S:sphärisch, S_{CP} :dicht gepackt sphärisch

in der DDFT exakt numerisch ausgewertet wird. Bei der EPD wird die Zeitentwicklung für die äußeren Felder integriert, da es einfacher ist, aus äußeren Feldern Konzentrationen zu berechnen als umgekehrt. Außerdem ist es möglich, teilchenbasierte Computersimulationen wie Monte-Carlo-Simulationen (MC) [15, 16] und Molekulardynamik-Simulationen (MD) [17, 18] durchzuführen. MC-Methoden sind Methoden, die die Dynamik des Systems durch einen stochastischen Prozess für die Monomere bzw. die Segmente der Polymerketten nähern, in MD-Simulationen wird die Bewegung der Monomere/Segmente durch die Lösung der Newtonschen Gleichung beschrieben. Teilchenbasierte Methoden haben den Vorteil, dass Fluktuationen im System und Effekte wie Entanglement berücksichtigt werden. Der Nachteil ist, dass sie numerisch wesentlich aufwändiger sind und die simulierten Zeiten kleiner sind als diejenigen der Mean-Field Theorien. Ein sinnvoller Kompromiss zwischen teilchenbasierten Modellen und Mean-Field Theorien sind Single-Chain-in-Mean-Field-Simulationen [19]. Dabei werden Polymerketten durch Monte-Carlo-Schritte in einem äußeren mittleren Feld bewegt, das für wenige MC-Schritte konstant gehalten wird. Anschließend wird das äußere Feld durch Mittelung über die neuen Konfigurationen der Segmente neu berechnet. Auf diese Weise müssen die Wechselwirkungen zwischen den Segmenten einer Kette nicht aufwändig berechnet werden, sondern gehen als mittleres Feld ein. Trotzdem werden Fluktuationen berücksichtigt.

Da die Blockcopolymerketten sehr lang sind (N ist in der Größenordnung $10^3 - 10^5$), müssen wir in der Beschreibung die Details auf atomarer Ebene nicht berücksichtigen. Um Simulationen sinnvoll durchführen zu können, ist "Coarse-Graining" notwendig: wir fassen mehrere Monomere einer Kette zu einem Segment zusammen und untersuchen daher Ketten mit 10-100 Segmenten. Dies ist numerisch wesentlich einfacher. Da wir im Modell der Gaußschen Kette Polymere als Random Walk modellieren, ist solches Coarse-Graining sinnvoll: die statistischen Eigenschaften eines Random Walk sind auf vielen Skalen identisch. Zum Beispiel skaliert die Ausdehnung einer Polymerkette mit großem molekularen

1. Einleitung

Gewicht in einer homogenen Umgebung mit dem Grad der Polymerisation \sqrt{N} . Außerdem sind die Polymere gut gemischt, so dass ein Molekül mit vielen anderen Molekülen wechselwirkt.

In dieser Arbeit werden sowohl Statik als auch Dynamik von Blockcopolymeren in dünnen Schichten mit Hilfe von verschiedenen Methoden untersucht: mit selbstkonsistenter Feldtheorie und Strong Stretching Theory werden Phasendiagramme für die stabilen Morphologien eines Blockcopolymergemischs in dünnen Filmen erstellt, wobei die Affinität der Wände für eine der Monomerarten und die Filmdicke variiert werden. Mit Dynamischer Selbstkonsistenter Feldtheorie wird der Ordnungsprozess eines symmetrischen Blockcopolymergemischs in einem zweidimensionalen Film mit Streifenmuster an der Wand untersucht. Mit Single-Chain-In-Mean-Field-Simulationen wird der Einfluss eines starken elektrischen Feldes auf die Morphologie eines Blockcopolymergemischs im dünnen Film simuliert.

1.1. Inhalt dieser Arbeit

In dieser Arbeit werden sowohl Statik als auch Dynamik von Blockcopolymergemischen in dünnen Filmen untersucht.

- In Kapitel 2 untersuchen wir Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren in dünnen Filmen mit Wänden, die eine der Monomerarten bevorzugen. Wir wollen ein System untersuchen, das Zylinder im Bulk formt. Das Konzentrationsprofil mit minimaler freier Energie wird mit selbstkonsistenter Feldtheorie bestimmt. Wir erstellen ein Phasendiagramm für Blockcopolymere mit $f = 0.35$ und $\chi N = 16$ mit den Gleichgewichtsmorphologien für verschiedene Filmdicken und unterschiedliche Wandaffinitäten. Das Phasendiagramm enthält vier verschiedene Phasen, die sich aus einer Kombination aus zylindrischer Phase und durch die Wandwechselwirkung hervorgerufene Benetzung der Wände zusammensetzen. Wir zeigen außerdem, dass kompliziertere Phasen wie perforierte Lamellen keine Gleichgewichtsmorphologien sind und dass solche Strukturen Artefakte numerischer Ungenauigkeiten sind.
- In Kapitel 3 wird die Mikrophasenseparation von Blockcopolymeren in dünnen Schichten im Grenzfall sehr tiefer Temperaturen untersucht. Wir benutzen in diesem Kapitel das Strong Segregation Limit, d.h. wir nehmen an, dass A- und B-Bereiche vollständig separiert sind und die freie Energie berechnet werden kann als Summe aus Streckungsenergie der A- und B-Blöcke und Energie der Grenzfläche. Mit dieser Methode bestimmen wir ein Phasendiagramm mit den Gleichgewichtsmorphologien in Abhängigkeit von der Filmdicke und der Wandaffinität. Auch mit dieser Methode finden wir vier stabile Phasen, die Kombinationen der Bulk-Phasen sind. Außerdem können wir eine Abschätzung für die freie Energie von perforierten Lamellen machen und zeigen, dass diese im Strong Segregation Limit keine Gleichgewichtsmorphologie sein können.
- In Kapitel 4 untersuchen wir die Dynamik von symmetrischen Blockcopolymergemischen in dünnen Filmen, bei denen eine Wand ein Streifenmuster aufweist. Dieses Streifenmuster zwingt dem System eine lamellare Struktur mit einer vorgegebenen Periode auf. Wenn diese Periode in etwa mit der bevorzugten Lamellendicke übereinstimmt, so bilden sich Lamellen aus. Ist dies nicht der Fall, bilden sich andere

Strukturen aus. Der Ordnungsprozess geschieht in zwei Schritten: zunächst wird relativ schnell Material an die Wände gezogen, so dass eine Art Schachbrettmuster entsteht. Diesen ersten Ordnungsprozess kann man auch mit RPA-Abschätzungen beschreiben. Im zweiten (wesentlich längeren) Teil muss das System diese vorläufige Struktur auflösen und Lamellen ausbilden.

- In Kapitel 5 werden die Grundlagen für die Untersuchung von dünnen Filmen von Blockcopolymeren mit starken elektrischen Feldern gelegt. Wir benutzen Single-Chain-In-Mean-Field-Simulationen und testen zwei Methoden, um die Maxwell-Gleichung für das elektrische Feld im Film zu lösen. Es werden außerdem erste Ergebnisse für eindimensionale Filme gezeigt.
- Kapitel 6 enthält die Zusammenfassung.
- Im Appendix werden kurz andere Methoden zur Untersuchung von Blockcopolymeren beschrieben. Es werden jeweils kurz Grundlagen zu Molekulardynamik, Monte-Carlo-Simulationen und Dynamic Density Functional Theory skizziert.

2. Untersuchung dünner Filme mit selbstkonsistenter Feldtheorie

In diesem Kapitel soll die Gleichgewichtsstruktur von Blockcopolymerschmelzen in dünnen Filmen untersucht werden. Der wesentliche Unterschied zur Schmelze ist die räumliche Begrenzung in eine Raumrichtung, wobei die begrenzenden Wände in der Regel eine der beiden Monomerarten bevorzugen. Außerdem kann das System aufgrund der Begrenzung nicht unbedingt seine bevorzugte Periode ausbilden. Für diese Untersuchungen müssen wir als erstes die Gleichungen der selbstkonsistenten Feldtheorie herleiten. Wir wollen Gaußsche Ketten im Mean-Field untersuchen, deshalb soll zunächst das Modell der Gaußschen Kette erklärt und anschließend die Zustandssumme für Gaußsche Ketten im externen Feld hergeleitet werden. Aus der Zustandssumme erhalten wir die freie Energie und können durch eine Sattelpunktnäherung die selbstkonsistenten Gleichungen herleiten. Diese müssen geschickt mit Hilfe des Computers gelöst werden. Damit haben wir eine Möglichkeit, dünne Schichten einer Blockcopolymerschmelze zu beschreiben und die Gleichgewichtsmorphologie zu bestimmen.

2.1. Modell

In diesem Abschnitt suchen wir Methoden, um die Zustandssumme für ein Blockcopolymergemisch auszurechnen. Als Erstes soll das für Polymerketten benutzte Modell der Gaußschen Kette eingeführt werden. Danach betrachten wir im Rahmen der Mean-Field-Theorie solche Ketten in einem externen Feld, das die Wechselwirkungen der Monomere untereinander zusammenfasst und daher proportional zur Konzentration der Monomere ist. Schließlich bestimmen wir einen Ausdruck für die Zustandssumme einer solchen Kette im Feld.

2.1.1. Gaußsche Kette

Ein elegantes und gut geeignetes Modell für analytische und numerische Berechnungen ist das Modell der diskreten Gaußschen Kette [20]. Wir betrachten zunächst lineare Homopolymerketten in einer homogenen Umgebung und vernachlässigen alle Monomer-Wechselwirkungen. Im Moment betrachten wir also Ketten ohne Hard-Core-Wechselwirkung, die die Monomere daran hindert, zu überlappen. Im Grenzfall hohen molekularen Gewichts gehören solche Polymere zur Klasse der „non-avoiding random walks“, da sie sehr lang sind und man daher vernachlässigen kann, dass sich Monomere derselben Kette überlappen. Es ist deshalb nicht notwendig, realistische Polymerketten mit einzelnen Monomeren zu beschreiben. Wir können vielmehr ausnutzen, dass ein Random Walk universelles Verhalten auf vielen Skalen zeigt, und daher viele Monomere zu einem Kettenstück zusammenfassen. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften einzelner Monomere spielen für die sta-

2. Untersuchung dünner Filme mit selbstkonsistenter Feldtheorie

tistische Betrachtung auf mesoskopischer Ebene keine Rolle. Im Folgenden modellieren wir also jede Polymerkette als Random Walk.

Im einfachsten Modell wählen wir eine freie, verbundene Kette, in der jedes Monomer die feste Länge b besitzt. Die Verbindung zwischen zwei Monomeren ist flexibel. Eine typische Konfiguration dieses Modells kann man durch die Verbindung von M Vektoren \mathbf{r}_i erhalten, wobei jeder Vektor durch die Wahrscheinlichkeit

$$p_1(\mathbf{r}_i) = \frac{\delta(r_i - b)}{4\pi b^2}$$

mit $r_i \equiv |\mathbf{r}_i|$ erzeugt wird. Der Faktor im Nenner ist für die Normierung wichtig, damit

$$\int d\mathbf{r} p_1(\mathbf{r}) = 4\pi \int_0^\infty dr r^2 p_1(\mathbf{r}) = 1.$$

Die typische Größe bzw. Länge des Polymers ist

$$\mathbf{R} \equiv \sum_{i=1}^M \mathbf{r}_i.$$

Der Mittelwert $\langle |\mathbf{R}| \rangle$ ist schwer zu bestimmen, deshalb ist es üblich, stattdessen den rms-Mittelwert (root-mean-square)

$$R_0 \equiv \sqrt{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} = \sqrt{\langle \sum_{i,j} \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle} = bM^{1/2}$$

zu berechnen. Hier vereinfacht sich der Ausdruck dadurch, dass $\langle \mathbf{r}_i \mathbf{r}_j \rangle = 0$ für $i \neq j$ ist.

Nun wollen wir die Universalität des „non-avoiding random walk“ ausnutzen und das System auf mesoskopischem Niveau betrachten. Wir wählen größere Segmente (coarse-grained) mit der neuen Wahrscheinlichkeit $p_n(\mathbf{r})$ für den End-zu-End-Abstand \mathbf{r} von Segmenten, die n Monomere enthalten. Diese Wahrscheinlichkeit kann aus der Rekursionsbedingung

$$p_n(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 p_{n-m}(\mathbf{r}_1) p_m(\mathbf{r}_2) \delta(\mathbf{r}_1 + \mathbf{r}_2 - \mathbf{r}) \quad (2.1)$$

berechnet werden, wobei m eine beliebige natürliche Zahl kleiner n ist. Aufgrund der Symmetrie hängt $p_n(\mathbf{r})$ nur vom Betrag des End-zu-End Abstands \mathbf{r} ab. Außerdem ist $\mathbf{r}_2 = \mathbf{r} - \mathbf{r}_1$ und damit kann man das sechsdimensionale Integral überführen in ein zweidimensionales Integral über die Länge von \mathbf{r} und den Winkel zwischen \mathbf{r} und \mathbf{r}_1 ,

$$p_n(\mathbf{r}) = 2\pi \int_0^\infty dr_1 r_1^2 p_{n-m}(\mathbf{r}_1) \int_0^\theta d\theta \sin(\theta) p_m(\mathbf{r}_2).$$

Die Länge von \mathbf{r}_2 ist gegeben durch den Kosinussatz $r_2^2 = r_1^2 + r^2 - 2rr_1 \cos(\theta)$. Damit wird das Integral zu

$$p_n(\mathbf{r}) = \frac{2\pi}{r} \int_0^\infty dr_1 r_1 p_{n-m}(\mathbf{r}_1) \int_{|r-r_1|}^{r+r_1} dr_2 r_2 p_m(\mathbf{r}_2).$$

Nun wollen wir den Grenzfall $p_n(\mathbf{r})$ für immer größere Segmente und für $n \rightarrow \infty$ berechnen. Wir reduzieren die Anzahl der Einheiten M auf $N \equiv M/n$ und ersetzen b durch eine statistische Segmentlänge a

$$a \equiv R_0 N^{-1/2} = b n^{1/2}.$$

Die Wahrscheinlichkeit $p_n(\mathbf{r})$ drücken wir nun durch a aus und im Grenzfall $n \rightarrow \infty$ erhalten wir

$$p_n(\mathbf{r}) \rightarrow \left(\frac{3}{2\pi a^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{3r^2}{2a^2} \right).$$

Dass $p_n(\mathbf{r})$ gegen eine Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung konvergiert, kann man auch mit dem zentralen Grenzwertsatz begründen. Außerdem sieht man leicht, dass diese Verteilung ein Fixpunkt der Rekursionsbedingung (2.1) ist.

Dieses Modell enthält keine Wechselwirkungen, die verhindern, dass zwei Monomere den selben Platz einnehmen (excluded volume interactions). Systeme, bei denen man solche Wechselwirkungen nicht vernachlässigen kann, können durch einen „self-avoiding random walk“ beschrieben werden. In diesem Fall ist die Position und Orientierung eines Monomers abhängig von allen anderen Monomeren in der Kette. Trotzdem können solche Konfigurationen durch Random Walks simuliert werden, indem man bei jeder neuen, durch einen random walk erzeugten Polymerkette überprüft, ob diese einen Überlapp mit einem anderen Monomer der Kette besitzt und diese dann gegebenenfalls aus der Betrachtung ausschließt. Dann erhält man ein anderes Skalenverhalten $R_0 \propto N^\nu$ mit $\nu \approx 0.6$. Für lange Ketten ist es aber nicht nötig, die Effekte ausgeschlossenen Volumens zu berücksichtigen, weil die Wechselwirkungen zwischen Monomeren derselben Kette durch die Anwesenheit anderer Ketten abgeschirmt werden.

Die freie Wahl der Segmentgröße hat ihren Ursprung in der Universalität des Systems. Durch diese Eigenschaft enthält die Größe N keine Informationen über die Polymerlänge mehr. Diese Information findet man in der unter Umskalierung invarianten Definition

$$\mathcal{N} \equiv \left(\frac{R_0^3}{N/\rho_0} \right)^2 = a^6 \rho_0^2 N.$$

Diese Definition berücksichtigt das Verhältnis zwischen dem typischen Volumen eines Polymers R_0^3 und seinem physikalischen Volumen N/ρ_0 . Große Werte von \mathcal{N} bedeuten daher Konfigurationen mit vielen Kontakten zwischen Molekülen, kleine Werte entsprechen kompakten Molekülen.

2.1.2. Gaußsche Ketten in externem Feld

In diesem Abschnitt wollen wir den realistischeren Fall betrachten, dass die Polymere in Abhängigkeit von ihrem Abstand voneinander miteinander wechselwirken. Da wir aufgrund der großen Anzahl an Monomeren nicht die Wechselwirkung zwischen einzelnen Elementen betrachten können, benutzen wir Mean-Field-Theorie. Der Effekt der Wechselwirkung wird also durch ein statisches Feld $w(\mathbf{r})$ beschrieben werden. Dieses Feld wird selbstkonsistent aus der Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Polymere im System bestimmt. Im Folgenden werden wir die statistischen Eigenschaften eines einzelnen Polymers beschreiben, auf das ein beliebiges äußeres Feld wirkt. Obwohl Felder in der Regel reelle Größen sind, werden die folgenden Schritte auch für imaginäre Felder $w(\mathbf{r})$ gültig sein. Dies brauchen wir für die selbstkonsistente Feldtheorie (SCFT).

2. Untersuchung dünner Filme mit selbstkonsistenter Feldtheorie

Wir nehmen an, dass das äußere Feld langsam genug variiert, so dass wir die Kette in N Segmente angemessener Größe und Volumen ρ_0^{-1} einteilen können. Die Segmente sollen groß genug sein, damit sie Gaußsche Statistik mit einer statistischen Segmentlänge a haben, und klein genug, damit ihr lokales Umfeld recht homogen ist. Die Konfiguration des Moleküls α ist dann bestimmt durch seine Raumkurve $\mathbf{r}_\alpha(s)$, wobei der Parameter $0 \leq s \leq 1$ entlang der Kette läuft. Die Konzentration an einem Punkt \mathbf{r} ist gegeben durch

$$\phi(\mathbf{r}) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) ds.$$

Die so definierte Größe ϕ ist dimensionslos. Da die Dichten keine glatten Funktionen sind, geht man dazu über, ihre Mittelwerte $\langle \phi \rangle$ über ein ganzes Ensemble von Polymeren zu betrachten. Wir benutzen, dass die Energie einer Polymerkonfiguration $\mathbf{r}_\alpha(s)$ eine lokale Eigenschaft ist, das heißt, dass jedem Intervall $s_1 < s < s_2$ eine Energie $E[\mathbf{r}_\alpha; s_1, s_2]$ zugeordnet werden kann, die unabhängig vom Rest der Kette ist. Das Funktional der Energie ist gegeben durch

$$\frac{E[\mathbf{r}_\alpha; s_1, s_2]}{k_B T} = \int_{s_1}^{s_2} ds \left(\frac{3}{2a^2 N} |\mathbf{r}'_\alpha(s)|^2 + w(\mathbf{r}_\alpha(s)) \right).$$

Der erste Term berücksichtigt die Gaußsche Wahrscheinlichkeitsverteilung, der zweite die Energie des Polymers im Feld.

2.1.3. Zustandssumme für Blockcopolymere im äußeren Feld

Wir betrachten ein System aus n identischen Diblock Copolymermolekülen, das heißt, jede Polymerkette besteht auf der einen Seite zu einem Anteil f aus A-Monomeren, auf der anderen Seite zu einem Anteil $1 - f$ aus B-Monomeren. Es gibt also nur einen Kontaktpunkt zwischen A- und B-Monomeren bei $s = f$ und die Konzentrationen der A- bzw. B-Monomere ist gegeben durch

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{\alpha=1}^n \int_0^f \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) ds$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{N}{\rho_0} \sum_{\alpha=1}^n \int_f^1 \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\alpha(s)) ds.$$

Wir werden in diesem Kapitel annehmen, dass das Gemisch inkompressibel ist, also $\phi_A + \phi_B = 1$ gilt. Dies ist eine sehr gute Näherung. Kompressibilität wird erst im Kapitel über Dynamische Selbstkonsistente Feldtheorie relevant, für die Bestimmung der Gleichgewichtsmorphologie ist ein inkompressibles System ausreichend. Um Monomer-Monomer Wechselwirkung zu beschreiben, nehmen wir vereinfachend an, dass die Wechselwirkungsenergie zwischen benachbarten Monomeren verschiedener Ketten $-\epsilon$ ist und 0 sonst. Wir müssen nun berücksichtigen, dass die Stärke der Wechselwirkung zwischen A-A, A-B und B-B Kontakten unterschiedlich ist. Die Wechselwirkungen können als Kontaktwechselwirkung

betrachtet werden, weil die Reichweite auf der mesoskopischen Skala sehr gering ist. Daher ist die innere Energie

$$\begin{aligned}
U \equiv & -\frac{N^2 \epsilon_{AA}}{2\rho_0^2} \sum_{\alpha,\beta} \int ds dt \delta(\mathbf{r}_{A,\alpha}(s) - \mathbf{r}_{A,\beta}(t)) \\
& -\frac{N^2 \epsilon_{AB}}{\rho_0^2} \sum_{\alpha,\beta} \int ds dt \delta(\mathbf{r}_{A,\alpha}(s) - \mathbf{r}_{B,\beta}(t)) \\
& -\frac{N^2 \epsilon_{BB}}{2\rho_0^2} \sum_{\alpha,\beta} \int ds dt \delta(\mathbf{r}_{B,\alpha}(s) - \mathbf{r}_{B,\beta}(t))
\end{aligned}$$

Wir nutzen nun die Inkompressibilitätsbedingung $\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B = 1$ aus. Dann können wir das Integral $\sum_{\alpha,\beta} \int ds dt \delta(\mathbf{r}_{A,\alpha}(s) - \mathbf{r}_{A,\beta}(t))$ ausdrücken durch $\int d\mathbf{r} \sum_{\alpha,\beta} \int ds \delta(\mathbf{r}_{A,\alpha}(s) - \mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}_{A,\beta}(s) - \mathbf{r})$. In diesen Ausdruck können wir die Definitionen der Konzentrationen ϕ_α einsetzen und erhalten

$$\frac{U[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T} = \chi \rho_0 \int d\mathbf{r} \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \hat{\phi}_B(\mathbf{r}),$$

wobei die Stärke der Wechselwirkung in einem dimensionslosen Parameter zusammengefasst wird

$$\chi \equiv \frac{\epsilon_{AA} - 2\epsilon_{AB} + \epsilon_{BB}}{2k_B T \rho_0}$$

und wir eine Konstante weggelassen haben.

Nun kennen wir die Segmentwechselwirkung $U[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]$ und damit die Zustandssumme des Systems

$$Z \propto \frac{1}{n!} \int \prod_{\alpha=1}^n \tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r}_\alpha \exp\left(-\frac{U[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T}\right) \delta(1 - \hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B).$$

$\tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r}_\alpha \equiv \mathcal{D}\mathbf{r}_\alpha P[\mathbf{r}_\alpha]$ wichtet die Funktionalintegrale mit der Wahrscheinlichkeit

$$P[\mathbf{r}_\alpha] = \exp\left(-\frac{3}{2Na^2} \int_0^1 ds |\mathbf{r}'_\alpha(s)|^2\right),$$

damit die Entropie eines jeden Segmentes berücksichtigt wird.

Die Zustandssumme soll in eine Form gebracht werden, in der die Konzentrationen skalare Größen sind. Dazu ist es üblich, das Funktional über die mikroskopischen Variablen durch ein Funktional über kollektive Variablen (z.B. Dichten) zu ersetzen. Deshalb setzen wir Funktionale über Delta-Funktionen in die Zustandssumme ein

$$1 = \int \mathcal{D}\Phi_\alpha \delta(\Phi_\alpha - \hat{\phi}_\alpha).$$

Damit wird die Zustandssumme zu

$$Z \propto \int \mathcal{D}\Phi_A \mathcal{D}\Phi_B \delta(1 - \Phi_A - \Phi_B) \prod_{\alpha=1}^n \tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r}_\alpha \exp\left(-\frac{U[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T}\right) \delta(\Phi_A - \hat{\phi}_A) \delta(\Phi_B - \hat{\phi}_B).$$

2. Untersuchung dünner Filme mit selbstkonsistenter Feldtheorie

Unter Ausnutzung der Integraldarstellung der Delta-Funktion

$$\delta(\Phi - \hat{\phi}) \propto \int \mathcal{D}W \exp \left(\frac{\rho_0}{N} \int d\mathbf{r} W(\mathbf{r}) (\Phi(\mathbf{r}) - \hat{\phi}(\mathbf{r})) \right)$$

$$\delta(1 - \Phi_A - \Phi_B) \propto \int \mathcal{D}\Xi \exp \left(\frac{\rho_0}{n} \int d\mathbf{r} \Xi(\mathbf{r}) (1 - \Phi_A(\mathbf{r}) - \Phi_B(\mathbf{r})) \right),$$

wobei die Integrationsgrenzen der Felder $-i\infty$ und $+i\infty$ sind, können wir die Integrale über die Polymerkonfigurationen ausführen. Das führt zu

$$Z \propto \int \mathcal{D}\Phi_A \mathcal{D}\Phi_B \mathcal{D}W_A \mathcal{D}W_B \mathcal{D}\Xi$$

$$\exp \left(\frac{\rho_0}{N} \int d\mathbf{r} \Xi(\mathbf{r}) (1 - \Phi_A(\mathbf{r}) - \Phi_B(\mathbf{r})) \right) \cdot \exp \left(-\chi \rho_0 \int d\mathbf{r} \Phi_A(\mathbf{r}) \Phi_B(\mathbf{r}) \right)$$

$$\int \prod_{\alpha} \tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r}_{\alpha} \exp \left(\frac{\rho_0}{N} \int d\mathbf{r} W_A(\mathbf{r}) ((\Phi_A - \hat{\phi}_A) + W_B(\mathbf{r}) (\Phi_B - \hat{\phi}_B)) \right)$$

Dies können wir kürzer schreiben als

$$Z \propto \int \mathcal{D}\Phi_A \mathcal{D}\Phi_B \mathcal{D}W_A \mathcal{D}W_B \mathcal{D}\Xi \exp(-\beta F[\Phi_A, \Phi_B, W_A, W_B, \Xi]), \quad (2.2)$$

wobei das Funktional F gegeben ist durch

$$\frac{F}{nk_B T} = -\ln \left(\frac{\mathcal{Q}[W_A, W_B]}{V} \right) + \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} (\chi N \Phi_A \Phi_B - W_A \Phi_A - W_B \Phi_B) + F_0.$$

F_0 ist eine vernachlässigbare Konstante, die wir nicht berücksichtigen müssen.

Die Zustandssumme \mathcal{Q} eines einzelnen Diblockcopolymers hat die Form einer Zustandssumme in den "Feldern" W_A und W_B ,

$$\mathcal{Q}[W_A, W_B] \propto \int \tilde{\mathcal{D}}\mathbf{r} \exp \left(- \int_0^f ds W_A(\mathbf{r}_{\alpha}(s)) - \int_f^1 ds W_B(\mathbf{r}_{\alpha}(s)) \right).$$

\mathcal{Q} kann man auch als Verhältnis zwischen der Zustandssumme einer Kette unter Einfluss eines äußeren Feldes W und der Zustandssumme einer idealen Kette interpretieren.

2.1.4. Zustandssumme \mathcal{Q}

Wir benötigen nun noch einen Ausdruck für die Zustandssumme \mathcal{Q} und wollen uns in diesem Abschnitt überlegen, wie wir diese Zustandssumme berechnen können. Wir drücken \mathcal{Q} zunächst ganz allgemein durch eine Greensfunktion aus

$$\mathcal{Q} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, 0; \mathbf{r}', 1).$$

Die Greensfunktion $G(\mathbf{r}_i, s_i; \mathbf{r}_f, s_f)$ ist ein Pfadintegral, das die Wahrscheinlichkeit angibt, dass eine Kette beginnend mit dem Monomer s_i am Punkt \mathbf{r}_i in einem externen Feld w mit dem Monomer s_f am Punkt \mathbf{r}_f endet,

$$G(\mathbf{r}_i, s_i; \mathbf{r}_f, s_f) = \int \mathcal{D}\mathbf{r} P[\mathbf{r}; s_i, s_f] \exp \left(- \int_{s_i}^{s_f} ds w(\mathbf{r}(s), s) \right) \delta(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}(s_i)) \delta(\mathbf{r}_f - \mathbf{r}(s_f)).$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit können wir unsere Überlegungen einschränken auf Ketten, die bei $s_i = 0$ beginnen. Wir diskretisieren nun die Raumkurve $\mathbf{r}(s)$ in Teilabschnitte zwischen den Monomeren $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}(i\varepsilon)$ mit $i \in \{0, \dots, M\}$ und $M = 1/\varepsilon Q$, so dass

$$G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} N \int d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_{M-1} \exp \left(- \frac{3}{2Na^2\varepsilon} \sum_{i=0}^{M-1} |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|^2 - \varepsilon \sum_{i=0}^M w(\mathbf{r}_i) \right)$$

Die Normierungskonstante N ist abhängig von M , denn

$$\begin{aligned} N^{-1} &= \int d\mathbf{r}_0 \dots d\mathbf{r}_M \exp \left(- \frac{3}{2Na^2\varepsilon} \sum_{i=0}^{M-1} |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|^2 \right) \\ &= \int d\mathbf{R}_0 \dots d\mathbf{R}_M \exp \left(- \frac{3}{2Na^2\varepsilon} \sum_{i=1}^M \mathbf{R}_i^2 \right) \\ &= \int d\mathbf{R}_0 \left[\int d\mathbf{R} \exp \left(- \frac{3}{2Na^2\varepsilon} \mathbf{R}^2 \right) \right]^M = V \left(\frac{2\pi Na^2\varepsilon}{3} \right)^{3M/2}. \end{aligned}$$

Wir substituieren $\mathbf{R}_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i-1}$ und im letzten Schritt benutzen wir das Gaußsche Integral

$$\int d^d x \exp(-\alpha x^2) = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}.$$

Nun können wir die Greensfunktion auswerten:

$$\begin{aligned} &G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} V \left(\frac{2\pi Na^2\varepsilon}{3} \right)^{-\frac{3}{2}M} \int \prod_{i=1}^{M-1} d\mathbf{r}_i \exp \left(- \frac{3}{2Na^2\varepsilon} \sum_{i=0}^{M-1} |\mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i|^2 - \varepsilon \sum_{i=0}^M w(\mathbf{r}_i) \right) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \left(\frac{2\pi Na^2\varepsilon}{3} \right)^{-\frac{3}{2}} \int d\mathbf{r}_{M-1} \exp \left(- \frac{3}{2Na^2\varepsilon} |\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_{M-1}|^2 - \varepsilon w(\mathbf{r}_M) \right) G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s - \varepsilon) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \int d\mathbf{r}_{M-1} \exp \left(\frac{Na^2\varepsilon}{6} \nabla_{\mathbf{r}_M}^2 - \varepsilon w(\mathbf{r}_M) \right) \delta(\mathbf{r}_M - \mathbf{r}_{M-1}) G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_{M-1}, s - \varepsilon) \\ &= \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} \exp \left(\frac{Na^2\varepsilon}{6} \nabla_{\mathbf{r}_M}^2 + \varepsilon w(\mathbf{r}_M) \right) G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s - \varepsilon). \end{aligned}$$

In der Rechnung haben wir die Operator Darstellung des Gaußschen Funktionalis

$$\left(\frac{3}{2\pi Na^2\varepsilon} \right)^{3/2} \exp \left(- \frac{3}{2Na^2\varepsilon} (\mathbf{r} - \mathbf{s})^2 \right) = \exp \left(\frac{Na^2\varepsilon}{6} \nabla_{\mathbf{r}}^2 \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{s})$$

2. Untersuchung dünner Filme mit selbstkonsistenter Feldtheorie

benutzt. Entwickeln von G in erster Ordnung in ε ergibt

$$G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s) = \lim_{\varepsilon \rightarrow 0} G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s - \varepsilon) + \varepsilon \left(\frac{Na^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}_M}^2 \right) G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s - \varepsilon) + O(\varepsilon^2),$$

wobei

$$G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s - \varepsilon) = G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s) + \frac{\partial}{\partial s} G(\mathbf{r}_0; \mathbf{r}_M, s - \varepsilon) + O(\varepsilon^2).$$

Dies führt zur Differentialgleichung

$$\left(\frac{\partial}{\partial s} - \frac{a^2}{6} \nabla_{\mathbf{r}'}^2 + w(\mathbf{r}') \right) G(\mathbf{r}, s_1; \mathbf{r}', s_2) = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(s_1 - s_2).$$

Die Zustandssumme für eine Kette mit Monomer s an der Stelle \mathbf{r} lässt sich nun mit Hilfe der oben bestimmten Greensfunktionen berechnen. Sie ist gegeben durch die Summe über alle möglichen Startpunkte \mathbf{r}' der Kette,

$$q(\mathbf{r}, s) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}', 0; \mathbf{r}, s).$$

Gleiches kann man für die andere Seite der Kette berechnen, d.h. alle möglichen Zustände des Endmonomers für eine Kette mit festem Monomer s an der Stelle \mathbf{r} ,

$$q^\dagger(\mathbf{r}, s) = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', 1)$$

Diese Endsegment-Zustandssummen entsprechen der Wahrscheinlichkeit, dass man ein Endsegment-Monomer s an der Stelle \mathbf{r} findet, egal, wo das erste (bzw. letzte) Monomer der Kette ist. Mit diesen Überlegungen ist die gesamte Zustandssumme einfach

$$\mathcal{Q}[w_A, w_B] = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q(\mathbf{r}, N)$$

Die Zustandssummen q und q^\dagger erfüllen die Differentialgleichungen

$$\frac{\partial q(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \begin{cases} \frac{1}{6} Na^2 \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - w_A(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s) & \text{wenn } s \leq f \\ \frac{1}{6} Na^2 \nabla^2 q(\mathbf{r}, s) - w_B(\mathbf{r}) q(\mathbf{r}, s) & \text{wenn } s > f \end{cases} \quad (2.3)$$

und

$$\frac{\partial q^\dagger(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \begin{cases} -\frac{1}{6} Na^2 \nabla^2 q^\dagger(\mathbf{r}, s) + w_A(\mathbf{r}) q^\dagger(\mathbf{r}, s) & \text{wenn } s \leq f \\ -\frac{1}{6} Na^2 \nabla^2 q^\dagger(\mathbf{r}, s) + w_B(\mathbf{r}) q^\dagger(\mathbf{r}, s) & \text{wenn } s > f \end{cases} \quad (2.4)$$

mit den Randbedingungen $q(\mathbf{r}, 0) = 1$ und $q^\dagger(\mathbf{r}, 1) = 1$. Mit den oben durchgeführten Rechnungen und Definitionen können wir schließlich die Monomerdichte ausdrücken durch

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{\mathcal{Q}} \int_0^f ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{V}{\mathcal{Q}} \int_f^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s).$$

2.1.5. Räumliche Begrenzung durch eine Wand

Wir haben nun einen Ausdruck für die freie Energie eines unendlich ausgedehnten bzw. periodischen Systems hergeleitet. Es sollen im Folgenden Blockcopolymerschmelzen in dünnen Schichten untersucht werden. Daher müssen wir die Wand in der Herleitung für die Zustandssumme und die freie Energie berücksichtigen.

Wir nehmen an, dass der Film in z -Richtung durch Wände bei $z = 0$ und $z = D_{\parallel}$ begrenzt ist und sowohl in x -Richtung als auch in y -Richtung unendlich ausgedehnt ist. Betrachten wir bei $f = 0.5$ Lamellen, dann erwarten wir, dass diese sich nur dann parallel zur Grenzfläche anordnen, wenn die Dicke des Films nahe einem Vielfachen der bevorzugten Lamellendicke liegt. Ist dies nicht der Fall, sollen sich die Lamellen senkrecht zur Oberfläche ausrichten. Denn in einem solchen Fall wäre die Enthalpie viel größer, wenn die Lamellen parallel zu den Platten ausgerichtet wären, und ein solcher Zustand würde die freie Energie nicht minimieren. Bevorzugt eine Polymerspezies die Wände, so erwarten wir, dass sich die Lamellen viel eher waagerecht ausrichten, nämlich dann, wenn die durch die zusätzliche Streckung oder Stauchung der Ketten verlorene Energie kleiner ist als die Energie, die sie durch die Wechselwirkung mit der Wand gewinnen. Bei senkrechten Lamellen werden sich die Lamellen mit der bevorzugten Spezies an den Wänden etwas aufweiten. Man kann also in Abhängigkeit von der Stärke der Wandwechselwirkung und der Filmdicke bei festem f und χN mit Hilfe der selbstkonsistenten Theorie entscheiden, ob waagerechte oder senkrechte Lamellen vorliegen. Solche Rechnungen wurden bereits für Blockcopolymere mit $f = 0.5$ durchgeführt [21] und diskutiert, welche Arten von Phasenübergängen zwischen senkrechten und waagerechten Lamellen vorliegen.

Bei Zylindern erwarten wir ähnliches Verhalten wie bei Lamellen, was die Ausrichtung im Film betrifft. Allerdings gibt es hierbei im Vergleich zu lamellaren Strukturen mehr als zwei Möglichkeiten: Bei einem Film ohne oder mit geringer Wandwechselwirkung werden sich die Zylinder immer senkrecht zur Grenzfläche ausrichten und gegebenenfalls unten etwas aufweiten. Wenn die Filmdicke der Periode der zylindrischen Struktur entspricht, so erwarten wir Zylinder, die sich entlang der Wände ausrichten. Außerdem können je nach Wahl von D_{\parallel} bei einem gegebenen f Strukturen auftreten, die in der Schmelze für dieses f nicht vorliegen (zum Beispiel Lamellen, wenn sich in der Schmelze Zylinder ausbilden). In Abhängigkeit von f , der Stärke der Wandwechselwirkung, der Dicke des Films und χN kann man mit Hilfe der Leibler-Theorie nahe des Phasenübergangs zur ungeordneten Phase bestimmen, welche Strukturen das System ausbildet [22].

Wir müssen nun überlegen, wie eine Begrenzung die Zustandssumme verändert, und können daraus den Ausdruck für die freie Energie bestimmen. Für die Begrenzung an der Wand ist es sinnvoll, reflektierende Randbedingungen zu benutzen. Die Wahl reflektierender Randbedingungen ist gerechtfertigt, weil diese die Symmetrie in lateraler Richtung erhalten. Wir können uns auch vorstellen, dass der Film in z -Richtung unendlich fortgesetzt wird und alle Quellen und Potenziale zusätzlich bei $z = 0$ und $z = D_{\parallel}$ reflektiert werden. Dann zwingen wir dem System eine Periode (D_{\parallel}) auf. Reflektierte Teilketten sind gleichbedeutend mit Enden von Ketten aus einem benachbarten Abschnitt, daher haben reflektierte Ketten kein höheres statistisches Gewicht als Ketten in einem unendlich ausgedehnten System.

Zustandssumme und freie Energie

Wir beginnen wieder damit, die Zustandssumme zu berechnen. Diese enthält jetzt noch einen Term für die Wechselwirkung mit der Wand,

$$Z = \int \prod_{\alpha=1}^n \tilde{D}\mathbf{r}_\alpha \delta(1 - \hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B) \exp \left(-\rho_0 \int d\mathbf{r} (\chi \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - H(\mathbf{r})(\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}))) \right).$$

Das Oberflächenpotenzial $H(\mathbf{r})$ ist bedingt durch die Wechselwirkung der Polymere mit der Wand,

$$H(\mathbf{r}) \equiv 2(\Lambda_1 \delta(z) + \Lambda_2 \delta(z - D_{\parallel})) \sqrt{N}a,$$

wobei Λ_1 und Λ_2 die Affinität der Wände für A-Segmente bei $z = 0$ und bei $z = D_{\parallel}$ beschreiben. Die δ -Funktion liegt genau auf der Grenzfläche, deshalb spürt der Film sie nur mit halbem Gewicht. Daher müssen wir den Vorfaktor 2 mitnehmen. Den Faktor $\sqrt{N}a$ multiplizieren wir als natürliche Längeneinheit.

Die freie Energie mit dem zusätzlichen Term für die Wandwechselwirkung ist dann

$$\begin{aligned} \frac{F}{nk_B T} &= -\ln \left(\frac{\mathcal{Q}[W_A, W_B]}{V} \right) \\ &+ \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} (\chi N \Phi_A (1 - \Phi_A) - W_A \Phi_A - W_B (1 - \Phi_A) + H(\mathbf{r}) N (\Phi_A(\mathbf{r}) - \Phi_B(\mathbf{r}))). \end{aligned}$$

2.1.6. Sattelpunktnäherung

Der wesentliche Schritt der SCFT besteht darin, eine Sattelpunktnäherung für die Zustandssumme Z zu machen. Das bedeutet, dass wir annehmen, dass ein einzelnes Feld $w^*(\mathbf{r})$ das Integral für die Zustandssumme dominiert. Diese Konfiguration erhalten wir, indem wir fordern, dass $F[w]$ stationär bezüglich Variationen in $w(\mathbf{r})$ ist

$$\frac{\delta F[w]}{\delta w(\mathbf{r})} \Big|_{w=w^*} = 0. \quad (2.5)$$

Wenn wir aus dieser Bedingung das Mean-Field-Potenzial $w^*(\mathbf{r})$ berechnet haben, nähern wir schließlich die Zustandssumme durch

$$Z \approx \exp(-F[w^*]).$$

In dieser Approximation werden also alle möglichen Konfigurationen für das äußere Feld $w(\mathbf{r})$ vernachlässigt außer der Konfiguration $w^*(\mathbf{r})$. Diese Approximation vernachlässigt Fluktuationen des Feldes und ist daher sehr schlecht für Untersuchungen auf atomarer Ebene. Auf mesoskopischer Skala ist diese Näherung aber sehr gut, weil sich Polymerketten gegenseitig durchdringen können. Ein Maß für die Güte dieser Approximation ist die Größe

$$C = \rho_C R_g^3,$$

wobei $\rho_C = \frac{n}{V}$ die durchschnittliche Dichte der Ketten ist. Setzt man dafür $\rho_C = \frac{1}{v_0 N}$ und den Gyrationradius einer Gaußschen Kette ein, dann findet man ein Verhalten $C \propto \frac{a^3}{v_0} \sqrt{N}$. Man sieht, dass die Fluktuationen in der Umgebung einer jeden Polymerkette auf

mesoskopischer Skala mit wachsendem molekularem Gewicht abnehmen. Deshalb können wir diese Näherung für ausreichend lange Polymerketten gut benutzen.

Wir suchen nun also diejenige freie Energie F , für die die funktionalen Ableitungen verschwinden. Wäre der Ausdruck für die Energie $F[w]$ reell, dann entspräche die Lösung von $\frac{\delta F[w]}{\delta w(\mathbf{r})} \big|_{w=w^*} = 0$ einem lokalen Minimum von F . Da F aber komplex ist, können physikalisch sinnvolle Lösungen außerhalb der reellen Achse liegen, so dass w^* rein imaginär oder komplex sein kann. Wir wissen, dass die Zustandssumme eine reelle Größe ist, deshalb muss $F[w^*]$ ebenfalls reell sein. Lösungen der Gleichung (2.5) in der komplexen Ebene heißen Sattelpunkte, daher nennt man die Mean-Field-Näherung auch Sattelpunktnäherung.

Wir gehen nun in zwei Schritten vor. Zunächst suchen wir den Sattelpunkt von w auf der imaginären Achse. Danach suchen wir denjenigen für ϕ auf der reellen Achse.

Das Pfadintegral über W_α wird durch den Wert des Integranten am Sattelpunkt ersetzt. Die Forderung $\frac{\mathcal{D}F}{\mathcal{D}W_\alpha} = 0$ führt zu

$$\phi_\alpha(\mathbf{r}) = -V \frac{\mathcal{D} \ln(\mathcal{Q}[w_A, w_B])}{\mathcal{D}w_\alpha(\mathbf{r})} = \langle \hat{\phi}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle. \quad (2.6)$$

Die eckigen Klammern $\langle \cdot \rangle$ stehen für das statistische Mittel im kanonischen Ensemble nicht-wechselwirkender Polymere. Die Felder w_α , die die obere Gleichung erfüllen, sind nun reell. Die Näherung oben hat zur Folge, dass die Dichte-Funktionen gleich dem Mittelwert des Monomer-Dichteoperators sind. Damit wird die exakte Bedingung $\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \hat{\phi}_\alpha(\mathbf{r})$ ersetzt durch die weniger strenge Bedingung $\phi_\alpha(\mathbf{r}) = \langle \hat{\phi}_\alpha(\mathbf{r}) \rangle$.

Die Forderung $\frac{\mathcal{D}F}{\mathcal{D}\Xi} = 0$ führt zur Inkompressibilitätsbedingung

$$1 = \phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}). \quad (2.7)$$

Schließlich ergibt die Forderung $\frac{\mathcal{D}F}{\mathcal{D}\phi_\alpha} = 0$ die letzte Bedingung für die selbstkonsistente Theorie,

$$w_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) = 2\chi N(\phi_B(\mathbf{r}) - \phi_A(\mathbf{r})) - 2H(\mathbf{r})N, \quad (2.8)$$

wobei wir eine Konstante hinzufügen müssen, die uns $\bar{w}_A = \bar{w}_B = 0$ erlaubt.

Sind diese fünf Bedingungen erfüllt, haben wir ein Minimum der freien Energie $F = -k_B T \ln Z$ gefunden. Diese, ausgedrückt durch die oben bestimmten Bedingungen, ist

$$\begin{aligned} \frac{F}{nk_B T} &= -\ln \left(\frac{\mathcal{Q}[W_A, W_B]}{V} \right) \\ &+ \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} (\chi N \Phi_A (1 - \Phi_A) - W_A \Phi_A - W_B (1 - \Phi_A) + H(\mathbf{r}) N (\Phi_A(\mathbf{r}) - \Phi_B(\mathbf{r}))) \end{aligned}$$

Der erste Term in der obigen Gleichung gibt die freie Energie der ungeordneten Phase.

2.2. Der Algorithmus

Nun haben wir den theoretischen Hintergrund, um selbstkonsistente Feldtheorie zu betreiben. Wir können aus gegebenen effektiven Feldern Konzentrationen berechnen und umgekehrt. In unserem Algorithmus iterieren wir diese beiden Schritte solange, bis eine selbstkonsistente Lösung gefunden ist. Um bei gegebenen Feldern die passenden Konzentrationen zu berechnen, müssen wir die Zustandssummen q und q^\dagger berechnen. Dies erfordert den größten numerischen Aufwand des Programms. Im Folgenden soll kurz auf die Implementierung eingegangen werden.

2.2.1. Lösen der Differentialgleichung für die Zustandssumme - pseudospektrale Methode

Wir haben nun alle Gleichungen für die Beschreibung des Systems hergeleitet. Allerdings lassen sich die Zustandssummen q und q^\dagger nicht analytisch berechnen. Daher ist es nötig, eine möglichst schnelle und exakte numerische Lösung zu finden. Die effizienteste Methode ist eine pseudospektrale Berechnung der Zustandssummen, das heißt, die Differentialgleichung wird durch Rechnungen im Fourierraum kombiniert mit Rechnungen im Ortsraum gelöst [23] - zwischen diesen beiden Räumen kann man leicht und effizient durch Fast Fourier Transform hin- und herspringen. Denn die in der Diffusionsgleichung enthaltenen Operatoren ∇^2 und $w(\mathbf{r})$ sind weder im Fourierraum noch im Ortsraum gleichzeitig diagonal. Wir können die Gleichungen (2.3) und (2.4) lösen, indem wir entlang der Konturvariablen s zu einem $s + \Delta s$ integrieren

$$q(\mathbf{r}, s + \Delta s) = \exp(\mathcal{L}\Delta s)q(\mathbf{r}, s). \quad (2.9)$$

Der Propagator $\exp(\mathcal{L}\Delta s)$ mit $\mathcal{L} = \frac{a^2}{6}\nabla^2 - w(\mathbf{r})$ muss nun geschickt berechnet werden, denn er ist weder im Ortsraum noch im Fourierraum diagonal. Wir teilen \mathcal{L} in eine Summe aus zwei Beiträgen: einen diffusiven Beitrag \mathcal{L}^D und einen Beitrag des Feldes \mathcal{L}^w . Nun können wir eine Fourierentwicklung des Propagators durchführen und erhalten einen Ausdruck, der bis zur zweiten Ordnung exakt ist,

$$\exp(\mathcal{L}\Delta s) = \exp(\mathcal{L}^w\Delta s/2) \exp(\mathcal{L}^D\Delta s) \exp(\mathcal{L}^w\Delta s/2) + O(\Delta s^3).$$

Das bedeutet, dass wir einen Propagator anwenden können, indem wir den diffusiven Term und den Beitrag vom Feld separat anwenden. Mit $s = \frac{1}{N}$, $n = 0, \dots, N_s - 1$, $s_n = n\Delta s$ gilt

$$q(\mathbf{r}, s + \Delta s) = \exp\left(-\frac{\Delta s}{2}w(\mathbf{r})\right) \exp(\Delta s\nabla^2) \exp\left(-\frac{\Delta s}{2}w(\mathbf{r})\right) q(\mathbf{r}, s) + \mathcal{O}(\Delta s^3). \quad (2.10)$$

Für hinreichend große N kann der Term $\mathcal{O}(\Delta s^3)$ vernachlässigt werden. Der diffusive Teil des Propagators wird in jedem Schritt entlang der Konturvariablen im Fourierraum ausgewertet, der Beitrag des äußeren Feldes wird im Ortsraum berechnet.

2.2.2. System und Vorgehen

Wir betrachten also ein System von n AB Diblockcopolymerketten im Volumen V . Jede Kette hat die Länge N und einen Anteil f an A-Monomeren. Wir nehmen an, dass A- und B-Segmente die gleiche statistische Segmentlänge a besitzen. Jede Polymerkette wird als kontinuierliche Gaußsche Kette mit Gyrationradius $R_{gyr} = 1/6a\sqrt{N}$ modelliert und durch eine Variable s parametrisiert, die entlang der Kette von $s = 0$ bis $s = 1$ anwächst.

Wir können die Segmentkonzentrationen über

$$\phi_A(\mathbf{r}) = \frac{V}{Q} \int_0^f ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (2.11)$$

$$\phi_B(\mathbf{r}) = \frac{V}{Q} \int_f^1 ds q(\mathbf{r}, s) q^\dagger(\mathbf{r}, s) \quad (2.12)$$

berechnen. Die Felder können aus den Konzentrationen berechnet werden,

$$w_A(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r}) = 2\chi N(\phi_B(\mathbf{r}) - \phi_A(\mathbf{r})) - 2H(\mathbf{r})N. \quad (2.13)$$

Die letzten beiden Gleichungen müssen unter der zusätzlichen Inkompressibilitätsbedingung selbstkonsistent gelöst werden. Dies geschieht, indem wir mit zufällig gewählten Werten für die Felder w_A und w_B beginnen und daraus die Konzentrationen berechnen. Daraus können wir dann wiederum neue Felder berechnen usw. Der größte numerische Aufwand geht in die Lösung der Differentialgleichungen für q und q^\dagger .

Um schließlich die Mean-Field-Konfigurationen der Konzentrationen zu finden, iterieren wir die folgenden fünf Schritte so lange, bis ein ausreichendes Konvergenzkriterium erfüllt ist.

1. Initialisiere die Felder w_A und w_B . Wir können hier entweder Zufallszahlen nehmen oder die Felder von Strukturen, die wir bereits berechnet haben.
2. Löse die Differentialgleichungen (2.3) and (2.4) für $q(\mathbf{r}, a)$ und $q^\dagger(\mathbf{r}, a)$.
3. Berechne \mathcal{Q} und die Konzentrationen ϕ_A und ϕ_B unter Ausnutzung von (2.10) und (2.11) und (2.12).
4. Aktualisiere die Felde w_A und w_B gemäß (2.13).
5. Wiederhole die Schritte 2-5 bis ein Konvergenzkriterium erfüllt ist.

Die Delta-Funktion an den Wänden wird durch eine Stufenfunktion an der Rändern implementiert, um numerische Probleme aufgrund der scharfen Kante des Konzentrationsprofils zu verhindern. Wir wenden den Algorithmus auf einem Gitter mit periodischen Randbedingungen in den unbeschränkten Raumdimensionen und reflektierenden Randbedingungen in der begrenzten Raumrichtung an. Wenn wir nur zweidimensionale Systeme betrachten, müssen wir die freie Energie bezüglich der Periode in der unbeschränkten Richtung minimieren. Bei dreidimensionalen Systemen ist diese Minimierung nicht so aufwändig, weil sich effektiv zweidimensionale Strukturen wie liegende Zylinder oder Lamellen so in dem Film orientieren können, dass sie ihre bevorzugte Periode haben. Dreidimensionale Systeme können sich so drehen, dass sie eine Periode nahe ihrer bevorzugten Periode besitzen und deshalb ist der Bereich der Minimierung eingeschränkt.

2.3. Ergebnisse

Mit dem oben beschriebenen Algorithmus können wir sowohl zwei- als auch dreidimensionale Systeme beschreiben, wobei es aufgrund des hohen Rechenaufwands (besonders die Anforderungen an den Arbeitsspeicher) sinnvoll ist, möglichst viel in zweidimensionalen Systemen zu untersuchen und nur dann dreidimensionale Systeme zu betrachten, wenn die Strukturen nicht mehr effektiv zweidimensional sind. Dies ist der Fall für senkrecht zu den Grenzflächen ausgerichtete Zylinder und perforierte Lamellen und natürlich für die kubische Phase, die aber bei den hier untersuchten Parametern nicht auftreten wird. Die Ergebnisse für die freie Energie sind in zweidimensionalen Systemen wesentlich genauer, weil wir hier mehr Stützstellen in jede Raumrichtung nehmen können. Die Anzahl

der Stützstellen ist durch den Arbeitsspeicher der verwendeten Computer begrenzt. Für zweidimensionale Systeme bedeutet dies, dass wir uns auf 256^2 Stützstellen beschränken müssen, wenn wir auf Rechnern mit 2GB Memory rechnen, für dreidimensionale Systeme liegt die Beschränkung bei solchen Rechnern bei 64^3 Stützstellen. Deshalb werden einige Rechnungen auch auf Großrechnern mit größerem Arbeitsspeicher durchgeführt. Wegen dieser Einschränkungen können wir nur sehr dünne Filme der Dicke einiger Gyrationenradien untersuchen, weil bei dickeren Filmen natürlich auch mehr Stützstellen notwendig wären. Wir werden im Folgenden nur Filme mit gleichen Wandpotentialen auf beiden Seiten untersuchen. Wegen der Implementierung unserer Randbedingungen erhalten wir stets Strukturen, die spiegelsymmetrisch bezüglich einer Achse in der Mitte des Films sind. Wenn wir nicht sicher sind, dass die Gleichgewichtsstruktur diese Spiegelsymmetrie widerspiegelt, untersuchen wir Filme mit der doppelten Dicke und einer zusätzlichen Wand in der Mitte, die dieselbe Affinität besitzt wie die Wände an den Rändern. Die Hälfte eines solchen Systems repräsentiert dann den Film mit halber Dicke und ohne aufgezwungene Symmetrie. Indem wir der zusätzlichen Wand in der Mitte eine andere Affinität zuweisen, können wir auch Filme mit zwei unterschiedlichen Wänden untersuchen, was aber nicht das Ziel dieser Arbeit war.

2.3.1. Ergebnisse für zweidimensionale Systeme

Zuerst untersuchen wir nun zweidimensionale Systeme und nehmen an, dass die Morphologien entlang der dritten Raumrichtung konstant sind. Wir sind uns dabei bewusst, dass Strukturen wie perforierte Lamellen und stehende Zylinder dann nicht auftreten können. In Bereichen, in denen wir davon ausgehen können, dass solche dreidimensionalen Strukturen eventuell energetisch günstiger als die untersuchten Strukturen sind, berechnen wir deren freie Energie später zusätzlich. Experimentell können zweidimensionale Systeme realisiert werden, indem z.B. die Polymere auf eine Oberfläche eingeschränkt werden.

Der zu untersuchende Film wird durch die Parameter f , $D_{||}$, χN , $\Lambda_1 N$ und $\Lambda_2 N$ beschrieben. Wir untersuchen im Folgenden nur Systeme mit festem $f = 0.35$ und $\chi N = 16$, so dass in der Schmelze die zylindrische Morphologie stabil ist. Wir nehmen an, dass die begrenzenden Wände identisch sind, das heißt $\Lambda_1 = \Lambda_2 = \Lambda$. $\Lambda > 0$ bedeutet, dass die Wände die A-Monomere bevorzugen, die wir als Minderheitsphase wählen. Gleichzeitig beschreibt dieses System einen Film mit einer neutralen Wand, wenn man nur die Hälfte der bestimmten Strukturen berücksichtigt. Wir variieren den Abstand $a\sqrt{N} < D_{||} < 4a\sqrt{N}$ der den Film begrenzenden Platten und die Affinität der Wände Λ .

Um glatte Konzentrationsprofile und eine ausreichend genaue freie Energie zu erhalten, wählen wir bis zu 256 Stützstellen in jeder Raumrichtung. Die Länge der Kette wird in derselben Größenordnung gewählt. Der Fehler in der freien Energie durch die Diskretisierung der Kette ist geringer als der Fehler durch die Diskretisierung des Raumes. Trotzdem ist es sinnvoll, 300-500 Kettensegmente zu benutzen, weil dies vom Speicheraufwand möglich ist und sicherstellt, dass der Fehler in der freien Energie kleiner als 0.1% wird. Wenn wir Morphologien identifizieren, müssen wir sehr vorsichtig sein und immer daran denken, dass bestimmte Strukturen eine Folge von einer zu geringen Anzahl von Stützstellen sein können. Die freie Energie von zwei Morphologien unterscheidet sich in vielen Fällen nur in der zweiten oder dritten Nachkommastelle. Wenn wir das Gitter verfeinern, also in jeder Raumrichtung mehr Stützstellen nehmen, kann dies ebenfalls zu einer Änderung der freien Energie in der zweiten Nachkommastelle führen und häufig kommt es dann vor, dass eine

andere Morphologie stabil wird.

Wegen der Affinität der Wände für das Minderheitsmonomer, sammeln sich dort bevorzugt A-Monomere an. Deshalb gibt es in dünnen Filmen kompliziertere Strukturen als in der Schmelze. Wir können die auftretenden Morphologien in vier Typen klassifizieren (siehe Abb. 2.1):

- Zwei Arten von reinen lamellaren Phasen: Diese treten auf, wenn der Film zu dünn für Zylinder ist und die Polymerketten sich zu sehr zusammenstauchen müssten, um Zylinder auszubilden. Wenn die Wechselwirkung der Monomere mit der Wand nur sehr schwach ist, richten sich die Lamellen senkrecht zu den Grenzflächen aus. Bei stärkerer Wandwechselwirkung richten sich die Lamellen parallel zu den Wänden aus.
- Reine zylindrische Phasen: Diese Morphologie tritt auf, wenn die Wandaffinität nicht zu hoch ist und die Filmdicke nicht zu weit entfernt ist von der bevorzugten Periode der Zylinder.
- Gemischte Strukturen: Diese treten auf, wenn die Wandwechselwirkung so stark ist, dass es energetisch günstig ist, die Wände vollständig mit A-Monomeren zu benetzen, auch wenn dies etwas mehr Streckungsenergie kostet. An den Rändern formt sich dann eine Lamelle, die leicht gewellt sein kann, und die restlichen Polymerketten bilden in der Mitte des Films Zylinder aus. Der Übergang von der rein zylindrischen Phase zu dieser gemischten Struktur erfolgt bei einer schwächeren Wandwechselwirkung, wenn die Filmdicke nicht zu sehr von der von den Zylindern bevorzugten Periode abweicht.

In den Abbildungen 2.3 und 2.4 sieht man zwei Phasendiagramme, die die auftretenden Morphologien in Abhängigkeit von der Filmdicke und der Wandaffinität zeigen. Das obere Phasendiagramm ist für ein System mit erzwungener Symmetrie bezüglich der Ebene in der Mitte des Films. Man muss es als Phasendiagramm für ein System mit halber Dicke und einer neutralen und einer die A-Monomere anziehenden Wand interpretieren. Das untere Phasendiagramm ist für ein System, dem keine Spiegelsymmetrie aufgezwungen wurde. Wir haben bei der Berechnung ein System mit doppelter Dicke und einer zusätzlichen Wand in der Mitte, die dieselbe Affinität wie die äußeren Wände besitzt, benutzt.

Auf der y -Achse ist die Affinität der Wände aufgetragen, auf der x -Achse die Filmdicke in Einheiten von $a\sqrt{N}$. Für sehr dünne Filme, d.h. $D_{\parallel} < a\sqrt{N}$, finden wir immer senkrecht zu den begrenzenden Wänden ausgerichtet Lamellen. In diesem Bereich erwarten wir senkrecht orientierte Zylinder, aber diese können wir in einem zweidimensionalen System nicht finden. Wir untersuchen solche Morphologien später in dreidimensionalen Systemen. Wir beschränken unsere Untersuchungen auf Filme mit $D_{\parallel} < 4a\sqrt{N}$, weil Rechnungen in dickeren Filmen auch eine höhere Anzahl an Stützstellen erfordern, was wegen der Beschränkung des Arbeitsspeichers nicht mehr möglich ist. Die Untersuchung von dickeren Filmen ist allerdings auch nicht notwendig, weil die Reichweite der Wandwechselwirkung sehr gering ist. Für dickere Filme erwarten wir daher, dass die Morphologie in der Mitte nicht von den Wänden beeinflusst wird und nur an den Rändern die Wand benetzende Lamellen auftreten, wenn die Wandwechselwirkung stark genug ist. Wegen der Spiegelsymmetrie ordnen sich die Zylinder in Filmen mit einer geraden Anzahl an Zylindern in der Mitte nicht hexagonal an, sondern rechteckig (siehe Abb. 2.2).

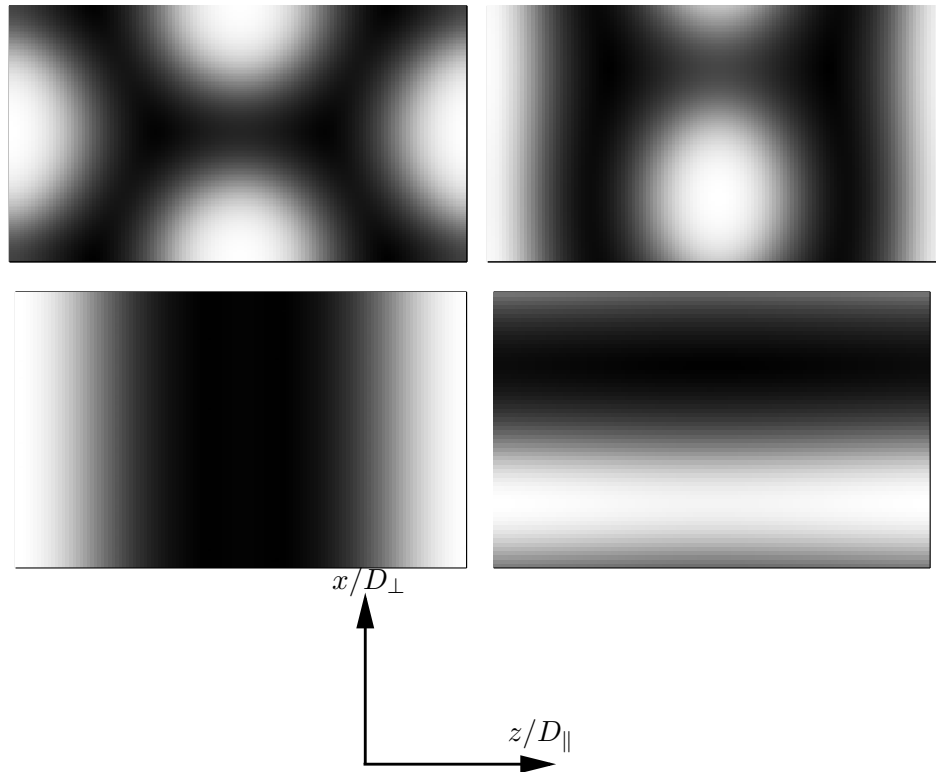


Abbildung 2.1.: Die stabilen Strukturen für ein Blockcopolymer mit $f = 0.35$ in einem Film (dunkle Bereiche repräsentieren eine hohe Konzentration an B-Monomeren): rein zylindrische Phase, gemischte zylindrische Phase, reine lamellare Phasen (parallel und senkrecht zu den Platten ausgerichtet). Die beiden Wände befinden sich auf der rechten bzw. linken Seite von jedem Bild und die Struktur ist periodisch in die vertikale Richtung fortgesetzt.

Die beiden Phasendiagramme unterscheiden sich nur dort, wo sich eine gerade Anzahl an Zylinder in der Mitte des Films ausbildet, weil die freie Energie aufgrund ihrer veränderten Anordnung leicht verschieden ist. Außerdem ändert sich das Phasendiagramm in einem sehr kleinen Bereich, in dem reine und gemischte zylindrische Phasen sehr ähnliche freie Energie besitzen.

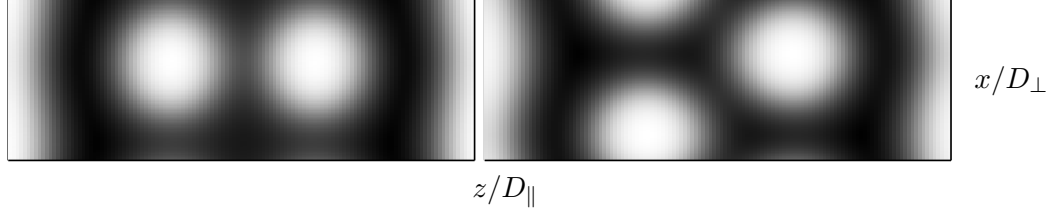


Abbildung 2.2.: Phasen mit zwei Reihen von Zylinder in der Mitte und Lamellen an der Wand. Das Muster wird periodisch fortgesetzt in die vertikale Richtung (die Richtung parallel zu den Wänden). Links: dem System wurde Spiegelsymmetrie aufgezwungen, deshalb ordnen sich die Zylinder rechteckig an. Rechts: das halbe System mit doppelter Filmdicke und einer zusätzlichen Wand in der Mitte, die dieselbe Affinität besitzt wie die äußeren Wände. Nun ordnen sich die Zylinder hexagonal an. Hier ist $\Lambda N = 0.15$ und $D_{\parallel} = 2.8a\sqrt{N}$.

In der Nähe der Grenzen zwischen zwei Morphologien unterscheiden sich die freien Energien dieser beiden Strukturen nur um etwa 0.5-1% oder sogar weniger. Deshalb erscheinen beide Morphologien stabil und es hängt von den Startbedingungen des Algorithmus ab, welche Morphologie ausgebildet wird. Wenn wir die Genauigkeit von unserem Algorithmus heraufsetzen, d.h. mehr Stützstellen verwenden, so kann sich die freie Energie einer Morphologie ebenfalls verändern. Beim Übergang von 128 zu 256 Stützstellen in jeder Raumrichtung beträgt der Unterschied in der freien Energie dann ebenfalls etwa 0.5%. Deshalb muss man sehr vorsichtig sein, wenn die Gleichgewichtsmorphologien identifiziert werden. Nimmt man zu wenig Stützstellen, kommt es häufig vor, dass man eine metastabile Struktur als die Struktur mit minimaler freier Energie identifiziert. Um sicher zu sein, dass der Algorithmus bei gegebener Stützstellenzahl in der Morphologie mit minimaler freier Energie endet, berechnen wir die freie Energie der infrage kommenden Strukturen, indem wir nicht mit zufällig initialisierten Feldern starten, sondern bereits mit Feldern, die den möglichen Morphologien entsprechen. Wenn sich die freie Energie einer Struktur nur wenig von der freien Energie der Gleichgewichtsstruktur unterscheidet, bleibt der Algorithmus in dieser metastabilen Struktur gefangen. Am Ende können wir dann die freien Energien von allen auftretenden Strukturen vergleichen.

Die Parameterregionen, in denen der SCFT-Algorithmus zu verschiedenen Morphologien führt, wenn man die Anfangsfelder unterschiedlich initialisiert, wird kleiner, wenn wir die Anzahl der Stützstellen erhöhen. Einige Strukturen verschwinden sogar gänzlich, wenn die Genauigkeit erhöht wird. Insbesondere rein lamellare Strukturen mit mehr als einer Lamelle in der Mitte stellen sich als metastabile Strukturen heraus, wenn wir 256 oder mehr Gitterpunkte verwenden, obwohl sie häufig auftreten, wenn wir nur 32 oder 64 Stützstellen verwenden.

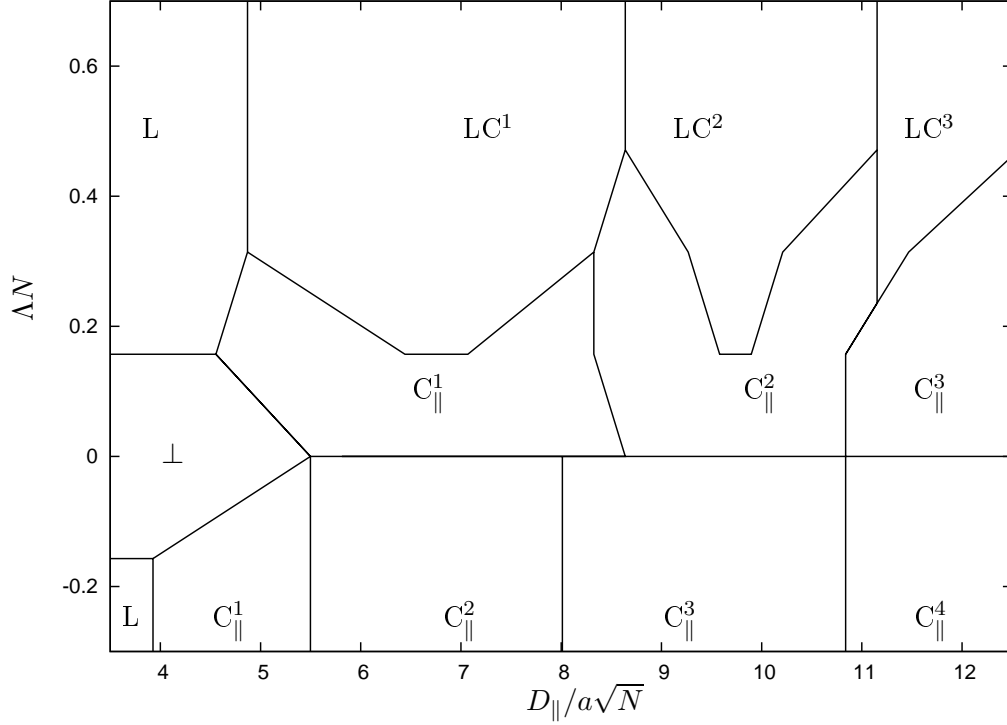


Abbildung 2.3.: Phasendiagramm für ein Blockcopolymergemisch mit $f = 0.35$ und $\chi N = 16$ in einem dünnen Film mit identischen Wänden. Dem System wurde Spiegelsymmetrie aufgezwungen, daher kann man das Phasendiagramm auch verstehen als das Phasendiagramm für einen Film mit einer neutralen und einer affinen Wand, wobei wir dann nur eine Hälfte des Systems betrachten. Parallele Lamellen sind mit L gekennzeichnet. Die rein zylindrische Phase ist durch C_{\parallel}^n gekennzeichnet, wobei n die Anzahl der Zylinder in der Mitte des Films kennzeichnet. Die gemischte Phase mit Lamellen an den Wänden und Zylindern in der Mitte ist durch LC_{\parallel}^n gekennzeichnet, wobei n die Anzahl der Zylinder im Film ist. Für gerade n ordnen sich die Zylinder rechteckig an, für ungerade n hexagonal. Die senkrecht zu den Platten orientierte Phase ist mit \perp bezeichnet. In einem zweidimensionalen System ist dies eine rein lamellare Phase, in einem dreidimensionalen System eine rein zylindrische. Das Phasendiagramm für zwei- und dreidimensionale Systeme unterscheidet sich nur an dieser Stelle, die anderen Strukturen stimmen in beiden Fällen überein (siehe nächster Abschnitt).

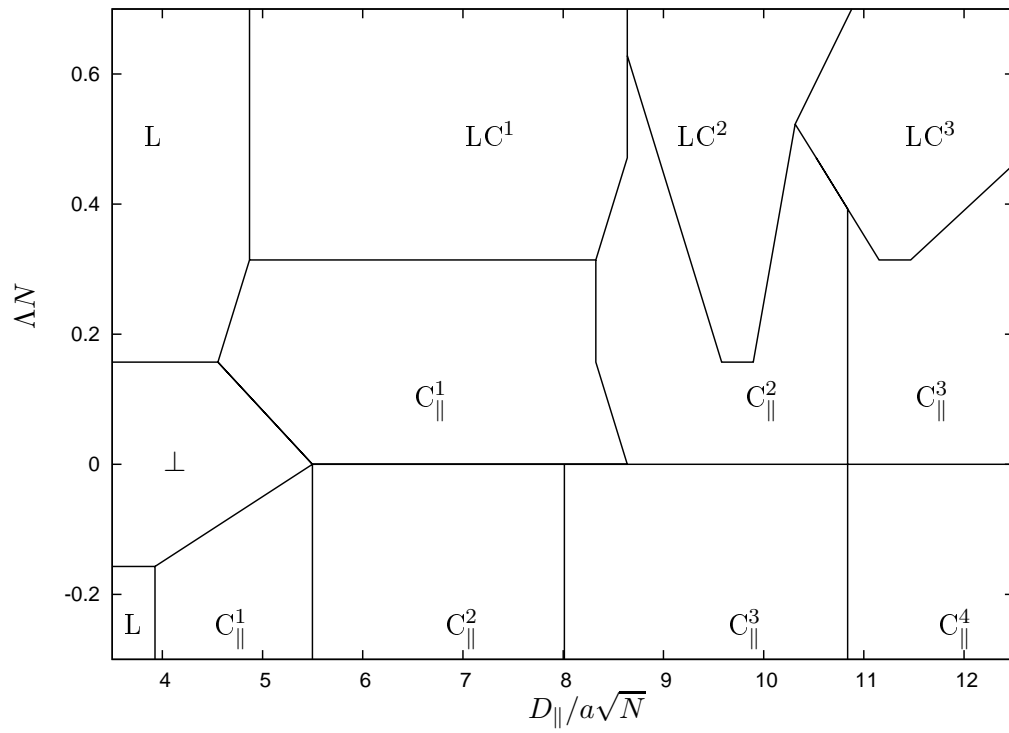


Abbildung 2.4.: Phasendiagramm für ein System ohne Spiegelsymmetrie. Die Morphologien sind wie im Phasendiagramm oben gekennzeichnet.

2.3.2. Numerische Stabilität

Um den Einfluss von numerischen Fehlern im SCFT-Algorithmus auf die Stabilität von verschiedenen Morphologien genauer zu verstehen, berechnen wir die freie Energie einer rein zylindrischen Struktur in Abhängigkeit von der Periode D_{\perp} der Struktur für 32, 64, 128 und 256 Stützstellen in jeder Raumrichtung (siehe Abb. 2.5). Hier sehen wir, dass sowohl die optimale Periode als auch die freie Energie empfindlich von der Anzahl der Stützstellen abhängen.

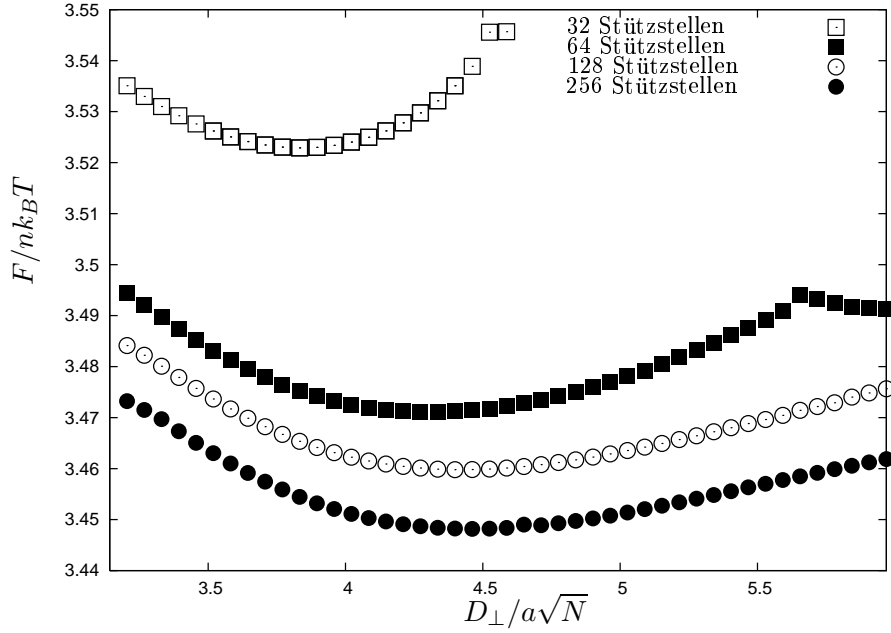


Abbildung 2.5.: Freie Energie einer rein zylindrischen Phase als Funktion der Periode für unterschiedliche Stützstellenanzahl. Die Anzahl der Kettensegmente in jeder Kette ist gleich der Anzahl der Stützstellen. Die Parameter sind $D_{\parallel} = 1.8a\sqrt{N}$ und $\Lambda N = 0.15$.

2.3.3. Ergebnisse für dreidimensionale Systeme

Wir wollen nun Parameterbereiche untersuchen, in denen perforierte Lamellen und senkrecht orientierte Zylinder stabil sein können. Deshalb müssen wir in einem dreidimensionalen System rechnen.

Da der größte Teil des Phasendiagramms für das dreidimensionale System mit dem Phasendiagramm des zweidimensionalen Systems übereinstimmt, überprüfen wir nur die Parameterbereiche, in denen wir neue Strukturen erwarten. Da wir davon ausgehen können, dass diese neuen Strukturen hexagonale Ordnung haben, wählen wir die Perioden in den beiden unendlich fortgesetzten Richtungen so, dass sie die Einheitszelle eines fcc-Gitters bilden. Manchmal kann es auch für zweidimensionale Strukturen vorteilhaft sein, diese auf einem dreidimensionalen Gitter zu berechnen, weil wir dann nicht mehr so viel Aufwand betreiben müssen, um die freie Energie bezüglich der Periode zu minimieren. In diesem Fall kann sich die Struktur nämlich so in dem dreidimensionalen Gitter ausrichten, dass sie eine

Periode besitzt, die sehr nahe an der bevorzugten Periode ist. Das Minimieren bezüglich der Periode kann dann also in sehr wenigen Schritten geschehen.

Die Anzahl der Stützstellen war in den ersten Untersuchungen durch den begrenzten Arbeitsspeicher der Rechner auf 64 in jeder Raumrichtung beschränkt. Bei diesen Untersuchungen erhalten wir perforierte Lamellen in Parameterbereichen, in denen bei zweidimensionalen Systemen die freie Energie der reinen lamellaren Phase sehr ähnlich zur freien Energie der Gleichgewichtsstruktur ist. Allerdings unterscheidet sich die freie Energie der perforierten Lamellen nur um etwa 0.5% von der freien Energie der reinen oder gemischten zylindrischen Phase. Aufgrund der Fehler bei der numerischen Lösung der Differentialgleichungen für q und q^\dagger (2.3) und (2.4) ist die Ungenauigkeit im Konzentrationsprofil und damit in der freien Energie von derselben Größenordnung. Wenn wir die Breite des Bereiches, über den wir die Delta-Funktion bei der Wandwechselwirkung implementieren (wobei natürlich die Fläche unter der Funktion gleich bleibt), leicht verändern, unterscheiden sich die freien Energien ebenfalls um etwa 0.5%. Denselben Effekt sehen wir, wenn wir die Methode der numerischen Integration ändern. Daraus kann man schließen, dass verschiedene numerische Näherungsmethoden das Ergebnis der Rechnungen stark beeinflussen. Es ist daher unmöglich festzustellen, ob perforierte Lamellen stabil sind oder nicht, solange wir auf einem Gitter mit 64 Stützstellen rechnen. Deshalb müssen wir für eine ausreichend genaue Untersuchung mehr Stützstellen verwenden. Damit werden wir dann zeigen, dass perforierte Lamellen nur eine metastabile Morphologie sind, deren freie Energie allerdings nur geringfügig über der freien Energie der Gleichgewichtsstruktur liegt.

Mit unserem Algorithmus haben wir zunächst auch undulierte Zylinder und Lamellen erhalten. Solche Strukturen wurden in [24] als stabile Morphologien klassifiziert. Allerdings verschwinden solche undulierten Strukturen, wenn wir das Konvergenzkriterium strenger wählen. Häufig wird die Dynamik des SCFT-Algorithmus immer langsamer, je näher die Konzentrationsprofile an den tatsächlichen Gleichgewichtsprofilen sind. Dann kann es leicht passieren, dass sich die freien Energien von einer Iteration zur nächsten nur noch um 10^{-6} unterscheiden und der Algorithmus stoppt. Deshalb muss man immer beachten, das Konvergenzkriterium streng genug zu wählen, damit die Strukturen sich nicht mehr verändern.

Für sehr dünne Filme $\Delta_{||} < a\sqrt{N}$ finden wir immer senkrecht orientierte Zylinder. Wenn die Wände die Minderheitsphase anziehen, weiten sich die Zylinder an den Wänden auf und werden in der Mitte etwas schmaler, weil so mehr Kontakte zwischen Wand und Minderheitsphase hergestellt werden können (siehe Abb. 2.6). In dickeren Filmen finden wir senkrechte Zylinder nur für neutrale oder fast neutrale Wände, weil es bei stärkeren Affinitäten für die Zylinder energetisch günstiger ist, sich entlang der Wände auszurichten und somit ihre Kontaktfläche mit den Wänden zu maximieren. Daher entspricht das Phasendiagramm des dreidimensionalen Systems dem des zweidimensionalen Films. Der einzige Unterschied ist, dass wir anstelle von senkrechten Lamellen senkrechte Zylinder finden. Das Phasendiagramm in Abb. 2.3 zeigt für dickere Filme keine senkrechten Zylinder, weil der Bereich, in denen sie auftreten, sehr klein ist (nur eine kleine Umgebung um die Gerade $\Delta N = 0$).

Nun wollen wir noch genauer die Stabilität von perforierten Lamellen untersuchen. Um die oben genannten numerischen Probleme zu vermeiden, führen wir einige Rechnungen auf Computern mit mehr Arbeitsspeicher durch. So ist es möglich, die Morphologien mit 128^3 Stützstellen zu berechnen. Wir schränken uns bei diesen aufwändigeren Rechnungen auf Parameterbereiche ein, in denen wir perforierte Lamellen bei einer Stützstellenzahl

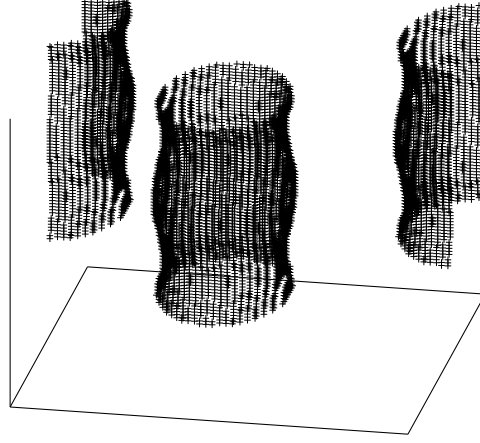


Abbildung 2.6.: Senkrecht auf den Wänden stehende Zylinder in einem Film der Dicke $D_{||} = 0.7a\sqrt{N}$ mit $\Lambda N = 0.05$.

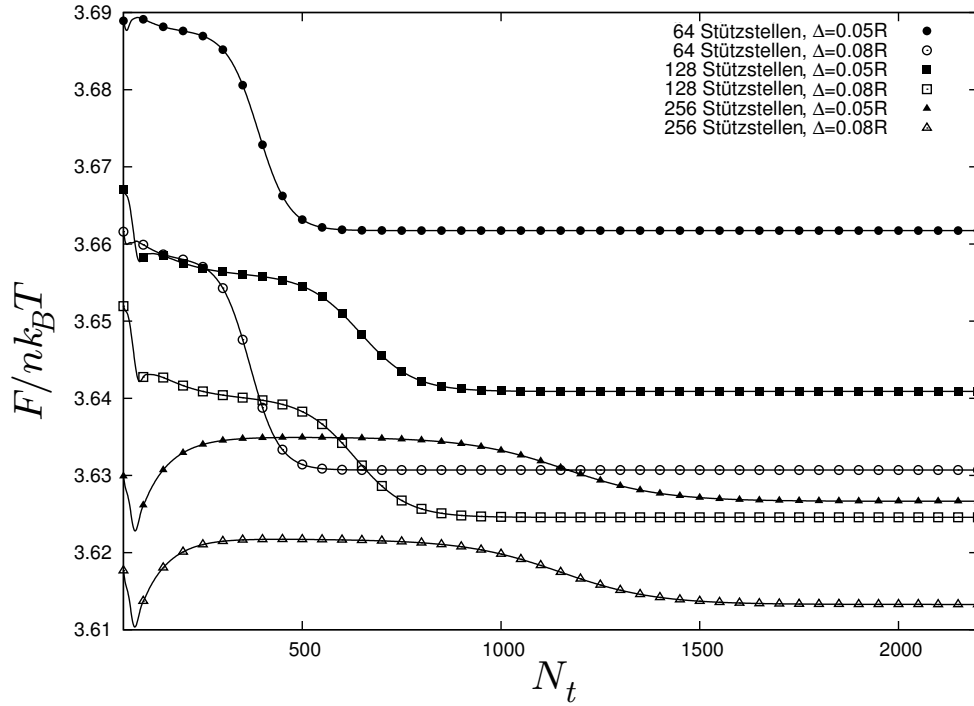


Abbildung 2.7.: Einfluss der Implementierung der Monomer-Wand-Wechselwirkung und der Anzahl der Stützstellen auf die freie Energie einer reinen zylindrischen Struktur. Die Wandwechselwirkung ist als schmale Stufenfunktion an den Wänden implementiert und zwar so, dass die Fläche unter der Funktion konstant bleibt, wenn wir die Breite und damit die Reichweite verändern. Die Abbildung zeigt die freie Energie als Funktion der Iterationsschritte N_t . Nach 2000 Schritten ist in allen Fällen das Konvergenzkriterium erfüllt. Die Reichweite der Wandwechselwirkung Δ ist in Einheiten von $a\sqrt{N}$.

von 64^3 gefunden haben. Überall dort, wo perforierte Lamellen bei diesen recht ungenauen Rechnungen auftreten, unterscheidet sich ihre freie Energie nur sehr wenig von der freien Energie von zylindrischen Strukturen. Für alle Parameter, für die perforierte Lamellen in einem Gitter mit 64^3 Punkten auftraten, verschwinden diese, wenn wir die Genauigkeit der Rechnungen auf 128^3 Gitterpunkte erhöhen. Selbst wenn wir mit Feldern starten, die perforierten Lamellen entsprechen, läuft der Algorithmus in vielen Fällen von dieser Struktur weg und endet schließlich in einer zylindrischen Struktur. Daraus schließen wir, dass die perforierten Lamellen nur eine metastabile Struktur sind, die in der Dynamik des SCFT-Algorithmus nicht in die tatsächliche Gleichgewichtsstruktur des Systems relaxiert werden kann.

Perforierte Lamellen wurden sowohl für positive als auch für negative Wandaffinitäten in verschiedenen Arbeiten als stabil identifiziert [25, 26, 24]. Um unsere Arbeit mit den Ergebnissen dieser Arbeiten vergleichen zu können, führen wir noch einige zusätzliche Rechnungen für ein Blockcopolymergemisch mit $f = 0.3$ durch. Dies ist der Volumenanteil, der in [24] benutzt wurde. Auch hier sehen wir, dass genauere Rechnungen mit mehr Stützstellen und eine feinere Diskretisierung der Polymerkette dazu führen, dass perforierte Lamellen sowohl für positive als auch für negative Wandaffinitäten verschwinden.

Es gibt zwei Möglichkeiten, warum perforierte Lamellen fälschlicherweise als stabile Morphologie identifiziert werden: Entweder ist die Auflösung des Algorithmus zu schlecht und eine Erhöhung der Genauigkeit führt dazu, dass die freie Energie einer anderen Morphologie niedriger ist als die freie Energie der perforierten Lamellen. Oder der Algorithmus führt in eine metastabile Struktur. Dann ist eine selbstkonsistente Lösung gefunden, da die Ableitung der freien Energie nach dem Konzentrationsprofil verschwindet, und der Algorithmus stoppt. Dies kann man durch die geeignete Wahl von Startbedingungen für den Algorithmus umgehen und die freien Energien vergleichen, wenn man für unterschiedliche Startkonfigurationen verschiedene selbstkonsistente Lösungen erhält.

Man kann also sehr gut verstehen, warum perforierte Lamellen so häufig Ergebnis von numerischen Untersuchungen sind, obwohl sie nur eine metastabile Struktur darstellen: Wenn wir den Algorithmus mit zufällig gewählten Feldern starten führt die attraktive Wandwechselwirkung zunächst dazu, dass sich A-Monomere an den Wänden anlagern. Dies hat eine verminderte A-Konzentration in der Mitte des Films zur Folge, so dass sich zunächst eine lamellare Struktur ausbildet. Um zu einer anderen Morphologie zu gelangen, müssen sich die Polymere vollständig umsortieren, weil die zylindrischen Strukturen eine andere Symmetrie besitzen. Dieses Umsortieren kann bedeuten, dass eine Energiebarriere überwunden werden muss, und zwar insbesondere dann, wenn die Filmdicke einem Vielfachen der bevorzugten lamellaren Periode entspricht. Daher ist es möglich, dass der Algorithmus in dieser lamellaren Struktur gefangen bleibt und die freie Energie noch dadurch verringert, indem die Lamellen durchlöchert werden, so dass eine hexagonale Struktur aus Löchern auftritt. Dies ist wahrscheinlicher für Systeme mit weniger Stützstellen, weil das System dann weniger Freiheitsgrade zur Umordnung besitzt. Ein weiteres Indiz dafür ist die Tatsache, dass die perforierten Lamellen vor allem für Filmdicken auftreten, die einem Vielfachen der bevorzugten Periode der lamellaren Struktur entsprechen. Ähnliches Verhalten finden wir auch in zweidimensionalen Systemen: Für Filmdicken nahe einem Vielfachen der von den Lamellen bevorzugten Periode finden wir mit unserem Algorithmus häufig Lamellen. Der Algorithmus bleibt für wenig Stützstellen in der lamellaren Struktur gefangen und nur für Rechnungen mit einer ausreichenden Anzahl an Stützstellen findet der Algorithmus

schließlich die Morphologie mit minimaler freier Energie.

Wir erwarten, dass perforierte Lamellen nur für solche Parameter stabil werden können, die sich nahe am Übergang zur gyroiden Struktur befinden und auch nur dann, wenn die Wände das Minderheitsmonomer anziehen. Denn für positive Wandaffinitäten führt die Anreicherung von A-Monomeren an den Wänden zu einer Verminderung dieser Monomersorte in der Mitte des Films. Das heißt, dass dort der Volumenanteil von A-Monomeren geringer als f ist, und die verbleibenden Polymerketten sollten entweder Zylinder oder sogar Kugeln ausbilden. Auch wenn die Streckungsenergie der Ketten im Vergleich zur Streckungsenergie bei perforierten Lamellen leicht erhöht ist, so ist doch die Grenzfläche bei Kugeln oder Zylindern deutlich geringer als bei den perforierten Lamellen. Außerdem kann durch die Modifizierung des Zylinderradius und der Form der Zylinder die freie Energie optimiert werden. Tatsächlich finden wir häufig leicht abgeflachte Zylinder in der Filmmitte, wenn sich an den Wänden des Films Lamellen ausgebildet haben.

Bei Wänden, die die Mehrheitsphase anziehen, sind die Wände immer mit B-Monomeren bedeckt und der Volumenanteil von A-Monomeren in der Mitte des Films ist etwas höher als f . Nur wenn die Parameter des Systems nahe denen der gyroiden Struktur sind könnte diese Verschiebung des Volumenanteils möglicherweise zu perforierten Lamellen führen. Für andere Parameter werden immer zylindrische Strukturen aufgrund ihrer geringeren Grenzflächen energetisch günstiger sein.

Alle diese Überlegungen erklären sehr gut, warum perforierte Lamellen nur metastabil sein können. Die Parameterkombinationen, die in früheren Arbeiten untersucht wurden, sind noch weiter von denen der gyroiden Struktur entfernt als unsere Parameter. Daher wäre es interessant zu überprüfen, ob die perforierten Lamellen in diesen Untersuchungen stabil bleiben wenn die Genauigkeit des Algorithmus erhöht wird. Für kleinere f erwarten wir anstelle von perforierten Lamellen eher Kugeln in der Mitte des Films.

Ähnlich könnte man bei der DDFT-Untersuchung von Huinink *et al.* [27, 25] argumentieren. Diese Autoren finden perforierte Lamellen im Rahmen einer Untersuchung mit Ketten aus neun Kugeln auf einem Gitter mit maximal 32 Stützstellen in jeder Raumrichtung. Wir vermuten, dass die perforierten Lamellen nicht stabil bleiben werden, wenn man sowohl die Anzahl der Kugeln als auch die Anzahl der Stützstellen und damit die Genauigkeit des Algorithmus erhöht. In dieser Arbeit ändert sich die Morphologie von Zylindern zu perforierten Lamellen in der Mitte des Films, wenn die Affinität der Wände für die Minderheitsphase erhöht wird. Da die Benetzung der Wände mit A-Monomeren unverändert bleibt und die Wandwechselwirkung von sehr kurzer Reichweite ist, ist dieses Phänomen doch verwunderlich, da sich die Erhöhung der Wandwechselwirkung nicht auf die Struktur in der Mitte des Films auswirken sollte, wenn die Struktur an den Wänden gleich bleibt. Dieses Phänomen kann man dagegen sehr gut erklären, wenn man die Dynamik des Algorithmus berücksichtigt. Eine höhere Wandaffinität führt zu einer schnelleren Ansammlung von A-Monomeren an den Wänden, so dass zunächst eine lamellare Struktur ausgebildet wird und eine Energiebarriere überwunden werden muss, um zu einer zylindrischen Struktur zu gelangen. Bei niedrigeren Wandaffinitäten werden die A-Monomere nicht so schnell von den Wänden angezogen, so dass sich schon eine zylindrische Symmetrie ausbilden können, während die Wände mit den A-Monomeren benetzt werden. Außerdem finden wir in denselben Parameterbereichen perforierte Lamellen wie in dieser Arbeit, die dann verschwinden, wenn die Anzahl der Stützstellen erhöht wird. Dabei bleibt die freie Energie der perforierten Lamellen sehr nahe bei der freien Energie der Gleichgewichtsstruktur.

Es gibt auch einige Arbeiten über ABA Triblockcopolymere. ABA Triblockcopolymere zeigen dasselbe Verhalten wie AB Diblockcopolymere mit demselben Volumenanteil f an A-Monomeren. Das theoretische Phasendiagramm für diese Blockcopolymere in der Schmelze ähnelt sehr dem Phasendiagramm für Diblockcopolymere [28]. In dünnen Filmen ist das Phasenverhalten von Triblocken dem Phasenverhalten von Diblocken ebenfalls ähnlich und dieselben Morphologien können identifiziert werden. Phasendiagramme für dünnen Filme von ABA Triblockcopolymeren wurden mit DDFT [29, 30, 31] und Monte-Carlo-Simulationen [32] berechnet. In den DDFT-Untersuchungen wurden perforierte Lamellen in denselben Parameterbereichen gefunden wie bei Diblockcopolymeren. Dies ist nicht verwunderlich, weil in diesen Arbeiten Ketten untersucht wurden, die zweimal aus den zuvor untersuchten Diblockcopolymer-Ketten bestehen, wobei die Diblockcopolymer-Ketten einfach an den B-Enden miteinander verknüpft wurden. Diese Verbindung kann nicht viel am Phasenverhalten ändern, weil sie nur geringfügig den Entropieterm der Ketten variiert. Denn in den Mikrodomänen von Diblockcopolymerketten liegen die B-Enden der Polymerketten sowieso nahe beieinander und eine Verknüpfung ändert nur geringfügig die Streckung der Ketten. Deshalb stimmen die Phasendiagramme für diese beiden Systeme überein, nur die Phasengrenzen sind leicht verschoben. In der Untersuchung mithilfe von Monte-Carlo-Simulationen wurden die Morphologien nur für sehr große Werte von χN , das heißt für sehr tiefe Temperaturen, bestimmt. Auch in dieser Arbeit konnten die Autoren aufgrund der begrenzten Kettenlänge nicht entscheiden, ob Morphologien stabil oder metastabil sind. Außerdem konnten sie Ergebnisse, die mit SCFT in der Schmelze erhalten wurden, nicht reproduzieren. Daher kann man auch hier schließen, dass eine Erhöhung der Genauigkeit des Algorithmus dazu führen könnte, dass perforierte Lamellen in ABA Triblockcopolymeren nur eine metastabile Struktur sind.

2.4. Zusammenfassung

Wir haben in diesem Kapitel mit Hilfe von selbstkonsistenter Feldtheorie die stabilen Morphologien eines Diblockcopolymergemischs mit $f = 0.35$ und $\chi N = 16$ in einem dünnen Film bestimmt, dessen Wände eine der Monomersorten anziehen. Zur Lösung der Zustandssummen q und q^\dagger einzelner Polymerketten haben wir eine pseudospektrale Methode verwendet. In den meisten Fällen sind die Gleichgewichtsstrukturen bei diesen Parametern in eine Richtung translationsinvariant, deshalb haben wir vor allem zweidimensionale Systeme untersucht und nur in Parameterbereichen, in denen wir nicht translationsinvariante Strukturen erwarten, dreidimensionale Systeme untersucht. Wir haben für beide Fälle ein Phasendiagramm mit den stabilen Morphologien in Abhängigkeit der Filmdicke und der Affinität der Wände für eine Monomersorte erstellt. Außerdem haben wir uns sehr genau Gedanken um die numerische Stabilität des verwendeten Algorithmus gemacht, da sich die freie Energie von zwei Morphologien häufig nur um wenige Prozent unterscheidet und die numerischen Fehler in derselben Größenordnung liegen können.

Wir haben vier stabile Morphologien klassifiziert: parallel zu den Wänden orientierte Zylinder, parallel orientierte Lamellen, Lamellen an der Wand mit Zylindern in der Mitte des Films und senkrecht zu den Wänden orientierte Lamellen (2D) bzw. Zylinder (3D). Alle diese Strukturen kann man verstehen als die Gleichgewichtsstruktur der Schmelze plus eine wachsende Benetzung der Wände aufgrund der Wandaffinität. In vielen anderen Arbeiten wurden zusätzlich zu diesen vier Morphologien noch weitere Morphologien gefunden: Hui-

nink *et al.* [27, 25] bestimmten mit Dynamic Density Functional Theory noch perforierte Lamellen für positive und negative Wandaffinität als stabile Struktur. Wir haben solche perforierten Lamellen ebenfalls in unseren Simulationen gesehen, allerdings konnten wir in allen Parameterbereichen, in denen perforierte Lamellen auftraten, zeigen, dass eine der vier oben genannten Morphologien eine niedrigere freie Energie besitzt, wenn wir eine ausreichende Anzahl an Stützstellen und eine Kette mit einer genügend großen Segmentanzahl verwendet haben. Daraus können wir schließen, dass für die untersuchten Parameterbereiche perforierte Lamellen nur Artefakte von numerischen Ungenauigkeiten sind und diese - wenn überhaupt - nur in Parameterbereichen stabil sind, die sehr nah am Übergang von Lamellen zu Zylindern in der Schmelze liegen, oder für die im Bulk eine gyroide Struktur stabil ist.

In anderen Arbeiten [25, 24, 26] werden Morphologien mit mehr als einer horizontalen Lamelle an der Wand als stabil klassifiziert. Durch direkten Vergleich mit der gemischten Struktur mit einer Lamelle an der Wand und Zylindern in der Filmmitte konnten wir zeigen, dass diese Struktur ebenfalls ein Artefakt von numerischen Ungenauigkeiten sein muss. Auch andere Strukturen wie zum Beispiel undulierte Zylinder, die in der Arbeit von Yang *et al.* [24] gefunden wurden, repräsentieren nur lokale Minima der freien Energie, die verschwinden, wenn die Stützstellenzahl vergrößert und das Konvergenzkriterium strenger gewählt werden.

Rechnungen mit mehr als 128^3 Stützstellen waren auf den uns zur Verfügung stehenden Rechnern aufgrund des Bedarfs an Memory (16 GB) nicht möglich. Wir haben gezeigt, dass die numerischen Fehler sehr wohl eine Auswirkung auf die Stabilität einer Morphologie haben können, daher ist es nicht sinnvoll, dickere Filme mit mehr als wenigen Gyrationenradii Plattenabstand zu untersuchen. Dies ist aber auch insofern nicht sinnvoll, dass dickere Filme in der Filmmitte ihr Bulk-Phasenverhalten beibehalten können und nur am Rand eventuell die Wand benetzt wird, wenn dies energetisch günstiger ist. Die Wandwechselwirkung hat nur sehr kurze Reichweite und beeinflusst daher nicht die Struktur in der Mitte des Films. Wir erwarten nur Änderungen am Bulk-Phasenverhalten, wenn die Filme so dünn sind, dass die Filmdicke einen wesentlichen Einfluss auf die Periode der Morphologie hat und es daher günstiger sein kann, eine andere Morphologie auszubilden als die Gleichgewichtsmorphologie mit einer ungünstigen Periode.

Wir können nicht ausschließen, dass die Wahl der Implementierung der Wände einen kleinen Einfluss auf die Stabilität der Morphologien hat: Wir haben ein inkompressibles System mit $\phi_A + \phi_B = 1$ überall gewählt und reflektierende Randbedingungen implementiert. In anderen Arbeiten fällt die gesamte Konzentration am Rand in einem kleinen Bereich auf 0. Dies wird sicher nicht dazu führen, dass undulierte Strukturen stabil werden, allerdings ist es möglich (aber unwahrscheinlich), dass perforierte Lamellen dadurch stabil werden.

Wir wollen noch kurz unsere Ergebnisse mit experimentellen Ergebnissen vergleichen: In einigen Untersuchungen zu dünnen Filmen von Diblockcopolymeren [33, 34, 35] und Triblockcopolymeren [36] wurden perforierte Lamellen gefunden. Alle diese Experimente wurden mit Blockcopolymeren durchgeführt, die im Bulk eine zylindrische Struktur ausbilden. Die Blockcopolymere waren auf Silikonwafer aufgetragen, die Wechselwirkung mit der unteren Platte war anders als die Wechselwirkung der Polymere mit der Luft oben. In unseren Simulationen haben wir ein idealisiertes Modellsystem ohne Defekte und Fluktuationen, deshalb kann man nicht ausschließen, dass perforierte Lamellen im Experiment

tatsächlich eine Gleichgewichtsstruktur darstellen, da experimentelle Systeme nicht aus Gaußschen Ketten bestehen, keine reflektierenden Randbedingungen besitzen, keine vollkommene Inkompressibilität und Monodispersität haben und die Wände nicht vollkommen flach sind. Es ist aber wahrscheinlicher, dass perforierte Lamellen eine metastabile Morphologie darstellen. Das hat zwei Gründe:

Zum Einen ist die lamellare Phase in der freien Energie der zylindrischen Phase sehr ähnlich. Deshalb können wir annehmen, dass die geformte Struktur stark von den Anfangsbedingungen und dem dynamischen Weg des Experiments abhängt.

Zum Anderen wurde bereits im Bulk die Stabilität von perforierten Lamellen viele Jahre diskutiert, bevor sich herausstellte, dass diese tatsächlich nur eine metastabile Struktur darstellen, die sich beim Übergang von der lamellaren zur zylindrischen Phase ausbildet. Hajduk *et al.* [37] konnten zeigen, dass die perforierten Lamellen in den untersuchten Systemen ein Artefakt der Probenherstellung sind und in die gyroide Struktur übergeht, wenn man lange genug perlisiert. Vigild *et al.* konnten diese Beobachtungen bestätigen [38]. Theoretische Untersuchungen von Qi und Wang [39] zeigen, dass die perforierten Lamellen eine metastabile Struktur sind, die durch Dichtefluktuationen aus der lamellaren Phase entsteht. In dünnen Filmen könnte dies auch der Fall sein, besonders weil die perforierten Lamellen dort auftreten, wo wir einen Übergang von zuerst aufgrund der Wandwechselwirkung geformten Lamellen zur zylindrischen Gleichgewichtsstruktur vermuten. In dünnen Filmen wurden noch keine Untersuchungen wie in [37, 38] gemacht, deshalb können wir hier nicht entscheiden, ob perforierte Lamellen eine metastabile Struktur in einem experimentellen System sind oder nicht.

3. Strong Stretching Theory für Diblockcopolymere in dünnen Schichten

Im letzten Kapitel haben wir Diblockcopolymere in dünnen Schichten mit selbstkonsistenter Theorie untersucht. Eine schöne Ergänzung zu diesen Untersuchungen ist die Untersuchung von dünnen Filmen mit Hilfe der Strong Stretching Theory [4], die für tiefe Temperaturen gültig ist, wenn die Ketten sehr stark gestreckt sind. Diese Untersuchungen sind auch insofern sinnvoll, weil die Dicke des Films bei der selbstkonsistenten Feldtheorie aufgrund der Rechengenauigkeit auf wenige Gyrationen beschränkt war. Mit der Strong Stretching Theory können auch dickere Filme als mit selbstkonsistenter Theorie untersucht werden, weil die Filmdicke kaum einen Einfluss auf die Rechendauer der Rechnungen hat.

Im Grenzfall tiefer Temperaturen (Strong Segregation Limit, kurz SSL) sind A- und B-Segmente vollständig voneinander getrennt mit Ausnahme eines schmalen Bereichs um die Kontaktfläche herum. Die einzelnen Ketten sind so stark gestreckt, dass sie eine Vorzugsrichtung senkrecht zur Kontaktfläche haben, sie werden aber trotzdem als Gaußsche Ketten modelliert. Es gibt also nur einen Bereich der Dicke Δ , in dem A- und B-Segmente verbunden sein können. Im SSL ist $a \ll \Delta \ll \chi N$. $\Delta \ll \chi N$ bedeutet, dass von den Enden einer jeden Copolymerkette resultierende Effekte vernachlässigt werden können, da die Ketten sehr lang sind. $\Delta \gg a$ bedeutet, dass wir die Monomere in der Zone der Wechselwirkung völlig frei verteilen können, d.h. dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein Monomer an einem bestimmten Ort in der Grenzschicht ist, für alle Orte in der Grenzschicht gleich ist.

Wir betrachten hier ein System von n AB Diblockcopolymerketten in einem Volumen V . Jede Kette habe dieselbe Länge N und denselben Volumenanteil f an A-Monomeren. Wir wollen annehmen, dass A- und B-Segmente das gleiche statistische Gewicht a haben. Jedes Polymer wird als Gaußsche Kette mit dem Gyrationradius $R_G = 1/\sqrt{6}a\sqrt{N}$ modelliert und ist durch eine Variable m parametrisiert, die die Kettensegmente von $m = 0$ bis $N - 1$ nummeriert. Die Konfiguration der Kette α ist durch die Funktion $\mathbf{r}_\alpha(m)$ gegeben. Ein Maß für die Inkompatibilität der Blöcke ist das Produkt χN aus dem Flory-Huggins-Parameter χ und der Kettenlänge. Im Folgenden beschränken wir unsere Untersuchungen auf Bereiche starker Inkompatibilität, dem Strong Stretching Limit (SSL), für das $\chi N > 35$ gilt. Wir werden zunächst kurz das SSL, in dem Semenov [4] die Stabilität der drei häufigsten Bulk-Phasen berechnet hat, beschreiben und diese Theorie dann auf die Untersuchung von dünnen Schichten erweitern.

3.1. Strong Stretching Theorie

Für hinreichend niedrige Temperaturen segregieren die Polymerketten stark voneinander, daher kann man idealisierend annehmen, dass sich das System in reine A- und B-Domänen

3. Strong Stretching Theory für Diblockcopolymere in dünnen Schichten

aufteilt. Die Verbindungen der A- und B-Ketten liegen in einem schmalen Bereich der Dicke Δ auf der Grenzfläche zwischen den Domänen. Die gesamte freie Energie ist durch die Summe über Domänenenergie und die Energie der Grenzfläche gegeben. Die Grenzflächenenergie ist gegeben durch

$$F_{conf}^I = \frac{a^2}{4} \int d^3r \frac{(\nabla \phi_I)^2}{\phi_I},$$

wobei ϕ_I die Konzentration der Monomere vom Typ I ist. Dieser Ausdruck für F_{conf} entspricht dem lokalen Entropieverlust der Ketten aufgrund der Abweichung von der Random-Walk-Statistik der Gaußschen Kette, die durch die Fixierung der Verbindung zwischen A- und B-Monomeren auf die Grenzflächen verursacht wird. Diesen Ausdruck kann man auch erhalten, indem man die Entropie eines Teilchens in einem Bereich der Dicke Δ berechnet, in dem die Dichte mit einem Gradienten $\nabla \phi$ abnimmt. Addiert man nun die Entropiebeiträge der A- und B-Blöcke, $\int dz \chi \phi_A(z) \phi_B(z)$, zur Wechselwirkungsenergie, so erhält man die gesamte freie Energie pro Einheitsfläche. Diese muss nun unter der zusätzlichen Bedingung der Inkompressibilität des Systems bezüglich des Konzentrationsprofils minimiert werden. Aus der Minimierung erhält man das Konzentrationsprofil

$$\phi_A(z) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh \left(\frac{2z\sqrt{6\chi}}{2a} \right) \right).$$

Einsetzen in die gesamte freie Energie liefert die Grenzflächenenergie $a\sqrt{\chi}S$, wobei S der Flächeninhalt der Grenzfläche ist.

Um die freie Energie einer A-Domäne abzuschätzen, nehmen wir an, dass die Ketten entlang der Normalen der Grenzfläche gestreckt sind. Die "Trajektorie" $\mathbf{r}_\alpha(m)$ der Polymerkette α wird daher so gewählt, dass sie senkrecht zur Grenzfläche steht. Außerdem wird die Annahme gemacht, dass die Polymerketten nur schwach um diese Trajektorie fluktuieren. Jede Polymerkonfiguration kann dann durch eine skalare Funktion $r(m)$ beschrieben werden, wobei $r(m=1)$ nun das Monomer an der Grenzfläche beschreibt. r_0 sei der Abstand des freien Endes der Kette von der AB-Grenzfläche, so dass $r(0) = r_0$. Der Wert von r_0 ist zwischen 0 und dem maximal möglichen Abstand von der Grenzfläche (was im Fall von Zylindern und Kugeln dem Mittelpunkt der Struktur entspricht) so verteilt, dass die Inkompressibilitätsbedingung $\phi_A = 1$ erfüllt ist. Da die Polymerketten in der Nähe ihrer freien Enden weniger stark gestreckt sind, können nicht alle Polymerketten ihr freies Ende im maximalen Abstand zur Grenzfläche haben, sondern müssen über die gesamte Domäne verteilt sein.

Um die Streckungsenergie einer solchen Polymerkette zu berechnen, wollen wir zunächst einen Kettenabschnitt der Länge dm anschauen, der dermaßen ausgedehnt ist, dass seine Enden in einem Abstand dr voneinander liegen. Dieser Abschnitt hat die elastische freie Energie

$$dF = \frac{1}{4a^2} dm \left(\frac{dr}{dm} \right)^2 = \frac{1}{4a^2} dr \frac{dr}{dm}. \quad (3.1)$$

Sei $g(r_0)$ die Anzahl der Ketten, deren A-Ende im Intervall $[r_0, r_0 + dr_0]$ liegt, und $E(r, r_0) = \frac{dr}{dm}$ die lokale Streckung einer solchen Kette. Die freie Energie U einer A-Domäne ist gegeben durch

$$U = \frac{1}{4a^2} \int_0^R dr_0 g(r_0) \int_0^{r_0} dr E(r, r_0). \quad (3.2)$$

Es müssen noch zwei Nebenbedingungen erfüllt sein: Die Anzahl der Monomere in einer Kette ist fest, deshalb muss

$$\int_0^{r_0} \frac{dr}{E(r, r_0)} = N_A \quad (3.3)$$

gelten. Außerdem soll die Dichte in der A-Domäne 1 sein. Daher ist

$$\int_{r_0}^R dr_0 \frac{g(r_0)}{E(r, r_0)} = S(R - r), \quad (3.4)$$

wobei $S(r)$ der Flächeninhalt der Fläche ist, auf der alle Punkte denselben Abstand r von der Grenzfläche besitzen. Minimieren der freien Energie (3.2) unter diesen beiden Bedingungen liefert einen Ausdruck für die lokale Streckung der Kette:

$$E(r, r_0) = \frac{\pi \sqrt{r_0^2 - r^2}}{2N_A}. \quad (3.5)$$

Nun kann unter Ausnutzung von (3.4) die Verteilungsfunktion $g(r_0)$ bestimmt werden. Es gibt auch eine andere Möglichkeit, den Ausdruck für die Kettenstreckung $E(r, r_0)$ zu erhalten [40]: In Analogie zur klassischen Mechanik behandeln wir m als Zeitvariable und $r_\alpha(m)$ als Ort eines Teilchens mit Masse $3/Na^2$. Da die Kette keine Spannung an ihren freien Enden haben kann, muss $r'_\alpha(0) = 0$ gelten. Außerdem muss der A-Teil der Kette auf der Grenzfläche enden, daher ist unabhängig vom Startpunkt der Kette $r_\alpha(fN) = 0$.

Semenov löste dieses implizite Gleichungssystem für E und g analytisch für den Fall sphärischer, zylindrischer und lamellarer Morphologien. Für die Berechnung der Streckungsenergie der B-Ketten machte er die Näherung, dass sich die B-Enden bei der zylindrischen und sphärischen Phase in einem Kreis bzw. einer Kugel um die Domäne herum verteilen. Bei hexagonal angeordneten Strukturen ist dies natürlich nicht der Fall und die Ketten müssten in einem der Symmetrie entsprechenden Volumen verteilt werden. Die Näherung, dass die B-Enden in einem Kreis oder einer Kugel liegen, ist für rein zylindrische und sphärische Strukturen allerdings relativ gut: Fredrickson [41] zeigte, dass die Streckungsenergie bei einer solchen Abschätzung nur maximal 6% zu klein ist. Trotzdem wollen wir diese Näherung für den allgemeineren Fall deformierter Grenzflächen und zusammengesetzter Strukturen nicht machen. Außerdem werden wir die freie Energie numerisch auswerten, daher ist es möglich, die Streckungsenergie ohne eine solche Näherung zu berechnen.

3.2. Numerische Strong Stretching Theory für dünne Filme

Für die numerische Berechnung der freien Energie teilen wir das System in die der zylindrischen Struktur entsprechenden Wiegner-Seitz-Zellen ein. Dies sind in diesem Fall Sechsecke. Jede dieser Zellen enthält eine Grenzfläche und eine A- und B-Domäne. Wir nehmen an, dass alle Monomere innerhalb einer Zelle zu Polymerketten gehören, die durch die Grenzfläche innerhalb dieser Zelle gehen. In jeder Zelle berechnen wir die Verteilungsfunktion $g(r_0)$ für A- und B-Domäne, ohne weitere Näherungen machen zu müssen. Die gesamte freie Energie einer Zelle ergibt sich dann aus der Streckungsenergie der A- und

3. Strong Stretching Theory für Diblockcopolymere in dünnen Schichten

B-Domänen und der freien Energie der Grenzfläche, $a\sqrt{\chi}S$, wobei S der Flächeninhalt der Grenzfläche ist.

Nun wollen wir die Geometrie des Films berücksichtigen: Wir wollen einen Film der Dicke D_{\parallel} untersuchen. Da wir zylindrische Strukturen untersuchen, betrachten wir nur zweidimensionale Systeme und gehen davon aus, dass die Struktur in der dritten Raumrichtung konstant ist. Wir nehmen an, dass das Polymergemisch in z -Richtung eingeschränkt ist, während es in x -Richtung mit der Periode D_{\perp} fortgesetzt wird. Mögliche dreidimensionale Strukturen werden später diskutiert.

Wir berücksichtigen nun noch ein Wandpotenzial

$$H(\mathbf{r}) \equiv 2(\Lambda_1\delta(z) + \Lambda_2\delta(z - D_{\parallel}))\sqrt{Na},$$

mit der Wechselwirkungsstärke zwischen den Polymeren und der Wand $\Lambda_1 = \Lambda_2 \equiv \Lambda$. Der Beitrag dieser Wandwechselwirkung zur freien Energie ist gegeben durch

$$\frac{F_{walls}}{nk_BT} = \frac{1}{V} \int H(\mathbf{r})(\phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}))d\mathbf{r},$$

wobei ϕ_A (ϕ_B) die Konzentration der A- (B-) Monomere ist. Diese ist 1 in der A (B)-Domäne und 0 sonst. Das bedeutet, dass die Wände die Anwesenheit von A-Monomeren bevorzugen, wenn $\Lambda_1, \Lambda_2 > 0$.

Um nun alle möglichen Morphologien in solchen Filmen modellieren zu können, führen wir die numerische Auswertung der SST auf der Basis einer Aufteilung des Films in Sechsecke durch. Im einfachsten Fall einer zylindrischen A-Struktur in einer Umgebung von B-Monomeren hat das System hexagonale Symmetrie und alle Sechsecke haben das gleiche Volumen und die gleiche Form. In diesem Fall ist der Film in M Reihen Sechsecke der Seitenlänge L aufgeteilt (mit halben Sechsecken am Rand). In der Mitte jedes Sechsecks befindet sich ein A-Zylinder (dies entspricht einem Kreis in der von uns gewählten 2d-Darstellung), der einen Anteil f am Gesamtvolumen des Sechsecks einnimmt. Da die freie Energie zweier ähnlicher Morphologien sich häufig nur um wenige Prozent unterscheidet, soll die freie Energie ohne zusätzliche Näherungen berechnet werden. Daher dürfen wir nicht annehmen, dass sich die B-Enden der Polymerketten innerhalb eines Kreises um den Zylinder befinden, sondern müssen deren Verteilungsfunktion in den durch das Sechseck gegebenen Grenzen berechnen. Wir werten die freie Energie von jedem Sechseck unabhängig aus und summieren am Ende über alle Beiträge der verschiedenen Zellen.

Pereira [42] konnte die zylindrische Phase in einem Film mit dieser Methode untersuchen. Dazu ließ er zu, dass sich alle Sechsecke gleichmäßig deformieren, so dass sich die in den Sechsecken enthaltenen Zylinder auf gleiche Weise verformen. Wir wollen ebenfalls eine Verformung der Sechsecke erlauben, außerdem wollen wir noch die folgenden Modifikationen an den Sechsecken zulassen:

1. die Sechsecke können unabhängig von der Form der Zylinder verformt werden. Dadurch kann die zylindrische Struktur in x -Richtung ihre bevorzugte Periode erhalten. Wir führen also einen Parameter h ein, der das Abflachen der Sechsecke misst. Die Höhe eines Hexagons ist damit gegeben durch $L'\sqrt{3}h$, wobei L' die veränderte Seitenlänge des Sechsecks ist, so dass $kL'\sqrt{3} = D_{\parallel}$ gilt.
2. Die Sechsecke (bzw. die halben Sechsecke) an der Wand können mehr Volumen haben als die Zellen in der Mitte des Films. Dadurch können mehr Ketten einen Zylinder

oder eine Lamelle an der Wand ausbilden und daher kann die energetisch vorteilhafte Wandbenetzung der A-Monomere maximiert werden. Wir führen einen Parameter s ein, der misst, wie viel Prozent des Volumens der Sechsecke in der Mitte des Films zu den Sechsecken an den Wänden verschoben wird. Ist die Anzahl der Sechsecke im Film größer, so gibt s an, wie viel Prozent des Volumens aus jedem dieser Sechsecke an den Rand verschoben wird.

3. Die Querschnitte der Zylinder werden als Ellipsen mit den Halbachsen a und b parametrisiert, so dass sie nicht mehr kreisförmig sein müssen. Diese Verformung kann energetisch günstiger werden, wenn die Filmdicke verschieden ist von einem Vielfachen der von den Zylindern bevorzugten Periode, oder wenn sich Lamellen an den Wänden ausbilden und kleinere Zylinder in der Mitte ausgebildet werden. Solche abgeflachten Zylinder wurden ebenfalls in Untersuchungen mit dynamischer Dichtefunktionaltheorie (DDFT) und mit selbstkonsistenter Feldtheorie (SCFT) gefunden. Wir variieren die Länge a der Halbachse parallel zu den Wänden. Die andere Halbachse ist dann durch das Volumen der A-Domäne bestimmt.
4. Wenn die Wände mit einer Lamelle vollständig benetzt sind, teilen wir den Bereich an der Wand nicht in Sechsecke ein, sondern betrachten eine langgezogene Zelle, die den gesamten Wandteil beschreibt. Die Lamellen an den Wänden können gewellt sein, deshalb werden sie durch $A \cos \frac{2\pi x}{D_{\perp}} + B$ parametrisiert. A ist durch den Volumenanteil f bestimmt und B wird variiert, um die optimale Periode der Struktur zu finden.
5. Im Fall von Zylindern an den Wänden variieren wir den Punkt, an dem die Sechseckgrenze die Wände schneidet. Auf diese Weise können die Zylinder am Rand noch flacher werden und größer werden, als die Zylinder in der Filmmitte. Diese Variation beschreiben wir durch die Veränderung der Steigung p der Grenze des halben Hexagons an der Wand.

Außerdem untersuchen wir zusätzlich den Fall, dass die Sechsecke um den Winkel $\frac{\pi}{6}$ im Film gedreht sind. Dies verringert den Abstand zwischen den an den Wänden liegenden Zylindern um $\sqrt{3}$ (wenn die Zellen unverformt sind). Allerdings stellt sich heraus, dass eine solche Anordnung trotz dieses Vorteils niemals minimale freie Energie hat. Das liegt daran, dass das System dann weniger Freiheitsgrade hat und die gedrehte Anordnung nicht erlaubt, dass die Zylinder an den Wänden flach werden. Außerdem kann die Periode D_{\perp} nicht variiert werden, ohne die Streckungsenergie der B-Enden der Ketten zu erhöhen.

Nun haben wir den Rahmen festgelegt, in dem wir die SST anwenden können. Es ist uns nun möglich, die freien Energien der C_{\parallel} und der LC Phasen numerisch zu berechnen. Die freien Energien anderer Morphologien wie C_{\perp} , L_{\perp} und L_{\parallel} können analytisch bestimmt werden. In unserem Algorithmus müssen wir die freie Energie der LC-Phase bezüglich der Parameter h , s und A minimieren, die freie Energie der reinen zylindrischen Phase muss bezüglich h , s , a und p minimiert werden. Für jeden Satz der oben erwähnten Parameter berechnen wir die freie Energie, indem wir zuerst die Verteilungsfunktion $g(r)$ der Kettenenden der A- und B-Domänen bestimmen. Dieser Schritt erfordert eine Berechnung der Länge der Kurve, auf der alle Punkte denselben Abstand r von der Grenzfläche besitzen. Wir beginnen mit dem größtmöglichen Abstand $r = R$ und berechnen die Werte der Verteilungsfunktion iterativ, indem wir r Schritt für Schritt verkleinern und den Wert von

3. Strong Stretching Theory für Diblockcopolymere in dünnen Schichten

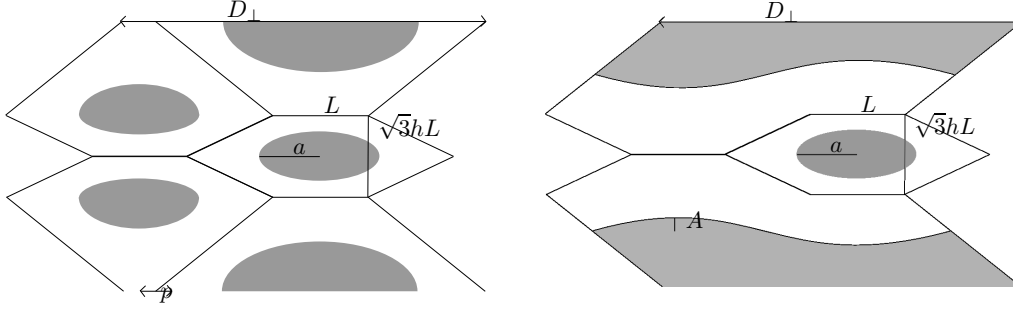


Abbildung 3.1.: Dünner Film mit zwei Reihen Sechsecken. Die Verformung des Sechsecks ist durch den Parameter h beschrieben, die Seitenlänge des Sechsecks ist L . Die Länge der Halbachse a kann variiert werden, so dass die Zylinder flacher werden. Links: Reine zylindrische Struktur, bei der die Sechsecke an den Wänden mehr Volumen haben als das Sechseck in der Filmmitte. Die Steigung p kann variiert werden, damit die Zylinder an den Wänden flacher werden können. Rechts: Gemischte Struktur mit Lamellen an den Wänden und Zylindern in der Filmmitte. Die Lamellen an der Wand können gewellt sein. Dies wird durch die Amplitude A beschrieben.

$g(r)$ aus den vorher berechneten gemäß

$$\int_r^R dr_0 \frac{g(r_0)}{\pi \sqrt{r^2 - r_0^2}} = S(R - r) \approx \sum_{n=0}^{(R-r)/\Delta r} \Delta r \frac{g(R - n\Delta r)}{\pi \sqrt{r^2 - (R - n\Delta r)^2}}, \quad (3.6)$$

bestimmen. Hier ist $S(R - r)$ die Länge der Kurve, auf der alle Punkte den Abstand $R - r$ von der AB-Grenzfläche haben. Für diese Rekursion wird der meiste numerische Aufwand benötigt, weil die Kurven mit ausreichender Genauigkeit, d.h. mit einer ausreichenden Anzahl an Punkten, beschrieben werden müssen. Numerische Fehler treten vor allem bei der Bestimmung der Verteilungsfunktion im äußeren Bereich des Zylinders auf, wenn man entlang der Kurve geht und die Grenzen des Sechsecks schneidet (siehe Abb. 3.2). Dann hat die Verteilungsfunktion Spitzen an den Werten von r , bei denen die Schnittpunkte mit dem Sechseck verschwinden (siehe Abbildung 3.3).

Außerdem muss die Diskretisierung Δr in der Rekursion fein genug sein, damit der Fehler in der freien Energie klein genug bleibt. Wir wählen hier meistens $K = 10000$ Punkte auf der Kurve und $\Delta r = 0.001 R_{ee}$. $R_{ee} = a\sqrt{N}$ ist der End-zu-End-Abstand der Gaußschen Kette. Die Verteilungsfunktion für die A- und B-Domäne ergibt die Streckungsenergie der Polymerkette in den Grenzen des Sechsecks gemäß

$$U = \frac{1}{4a^2} \int_0^R dr_0 \int_0^{r_0} dr E(r, r_0) g(r_0) \\ \approx \frac{\Delta r^2}{4a^2} \sum_i \sum_{j < i} E(j\Delta r, i\Delta r) g(i\Delta r). \quad (3.7)$$

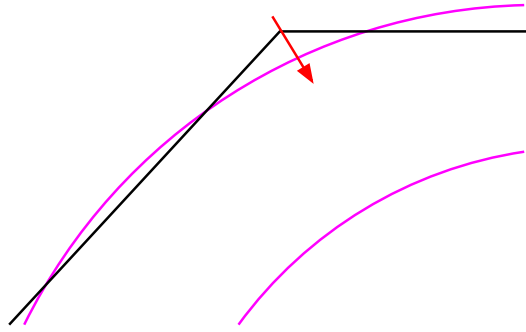


Abbildung 3.2.: Die Kurve mit den Punkten, die den Abstand r zur Zylinderoberfläche haben, wird bei der Iteration 3.6 von außen nach innen verschoben. Wenn diese durch eine Liste von Punkten beschriebene Kurve die Sechseckgrenzen überschreitet, kann dies zu numerischen Fehlern bei der Verteilungsfunktion führen.

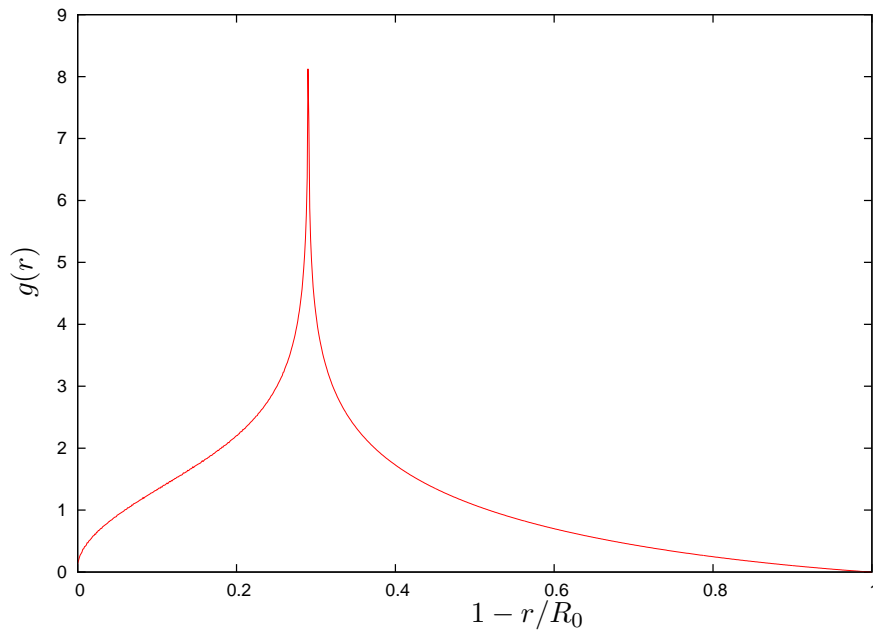


Abbildung 3.3.: Verteilungsfunktion $g(r)$ für eine Ellipse in einem um $h = 0.01$ verformten Hexagon. Der Peak entsteht, wenn die Kurve mit den Punkten, die denselben Abstand zur Ellipse haben, über die obere Kante des Sechsecks rutscht und somit plötzlich alle Punkte im Sechseck liegen.

Um die gesamte freie Energie pro Volumeneinheit zu erhalten, muss noch die Energie der Grenzfläche $\sqrt{\chi}aS(0)$ zu diesen beiden Beiträgen addiert werden. Wir können nun verschiedene Typen von Sechsecken zu einem Film zusammenfügen, so dass wir sowohl C_{\parallel} - als auch LC-Phase beschreiben können (siehe Abb. 3.1). Wir müssen natürlich auch die Anzahl M der den Film zusammensetzenden Sechsecke variieren, um die Morphologie mit minimaler freier Energie zu finden.

3.3. Ergebnisse

3.3.1. Phasendiagramme

Wir untersuchen also ein zweidimensionales System, wobei wir annehmen, dass die auftretenden Strukturen translationsinvariant entlang der dritten Raumrichtung sind. Damit schließen wir Strukturen aus, die nicht translationsinvariant sind. Zu diesen ausgeschlossenen Strukturen gehören senkrecht ausgerichtete Zylinder und Lamellen, Kugeln und hexagonal perforierte Lamellen. Allerdings können die senkrechten Strukturen und die Kugeln analytisch anhand der Formeln für die freie Energie von Semenov berechnet werden, wenn wir vernachlässigen, dass sich Lamellen und Zylinder an den Wänden aufweiten können, um den Bereich der A-Monomere an den Wänden zu vergrößern. Diese Näherung ist allerdings im SSL relativ gut, weil der Hauptbeitrag zur freien Energie von den Grenzflächen kommt, wie wir später sehen werden. Eine Aufweitung der senkrechten Strukturen würde eine Vergrößerung der Grenzflächen verursachen und dies kann nur für kleine Aufweitungen energetisch günstig werden. Da das System bei senkrechten Strukturen seine bevorzugte Periode in x - und y -Richtung einstellen kann, setzt sich die freie Energie aus der freien Energie der Bulk-Struktur und dem Beitrag durch die Wandwechselwirkung zusammen.

Das zu untersuchende System ist durch die folgenden Parameter bestimmt: dem Volumenanteil f an A-Monomeren, der Filmdicke D_{\parallel} , dem Segregationsparameter χN und der Stärke der Wandwechselwirkung ΛN . Wir wählen $\chi N = 50$ und untersuchen drei Werte von f , für die die Blockcopolymere im Bulk hexagonal angeordnete Zylinder ausbilden. Wir untersuchen ein System nahe dem Phasenübergang zur sphärischen Morphologie mit $f = 0.13$, ein System, das weit weg von einem Phasenübergang zu einer anderen Morphologie ist, mit $f = 0.2$ und schließlich ein System, das sich nahe am Phasenübergang zur lamellaren Phase befindet, mit $f = 0.27$. $\Lambda > 0$ bedeutet immer eine Präferenz der Wände für die A-Monomere, die hier die Minderheitsphase sein soll. Wir variieren die Wandaffinität ΛN und die Filmdicke D_{\parallel} . Im Gegensatz zu den früheren SCFT-Untersuchungen müssen wir unsere Untersuchungen nicht auf sehr dünne Filme einschränken, weil eine Erhöhung der Anzahl M an den den Film aufbauenden Sechsecken den Rechenaufwand nicht erhöht (die Sechsecke in der Filmmitte werden als gleich angenommen und geben denselben Beitrag zur freien Energie).

Aufgrund der Wandaffinität hat die bevorzugte Komponente an der Wand eine erhöhte Konzentration. Daher können Morphologien mit der Wand benetzenden Lamellen entstehen. Wir berechnen und vergleichen die freien Energien der folgenden Strukturen:

- reine lamellare Struktur L_{\parallel} : Diese bildet sich aus, wenn der Film zu dünn ist, dass eine zylindrische Struktur zwischen die Wände passt, und die Wände eine der beiden Komponenten stark genug anziehen, so dass sich die Lamellen parallel ausrichten. Die freie Energie dieser Struktur kann analytisch berechnet werden.

- reine zylindrische Strukturen mit M Reihen von Zylindern, die sich parallel zu den Wänden ausrichten, C_{\parallel}^M : Diese Morphologie tritt auf, wenn die Wandaffinität für die A-Monomere nicht zu groß ist (oder wenn die Wände die B-Monomere anziehen), und wenn die Filmdicke nicht zu stark von der von den Zylindern bevorzugten Periode abweicht.
- gemischte Strukturen mit Lamellen an der Wand und M Zylindern in der Filmmitte, LC^M : Diese Struktur tritt auf, wenn die Wandaffinität eine starke Anlagerung der A-Monomere an den begrenzenden Wänden verursacht, so dass sich dort Lamellen ausbilden. Die restlichen Polymerketten formen dann Zylinder in der Filmmitte. Der Übergang von der reinen zur gemischten zylindrischen Phase tritt bei einem kleineren Wert der Wandaffinität auf, wenn die Filmdicke stärker von der bevorzugten Zylinderperiode abweicht.

Die freie Energie des Systems hat drei Beiträge: die Streckungsenergie der Ketten in den A- und B-Domänen und die Energie der Grenzfläche zwischen A- und B-Domäne. Es stellt sich heraus, dass der Beitrag der Grenzfläche die gesamte freie Energie dominiert. In den meisten Fällen macht die Grenzflächenenergie mehr als 60% der gesamten freien Energie aus. Daher untersuchen wir auch keine Systeme mit größeren Werten von χN , da in eine Erhöhung des Segregationsparameters lediglich eine Erhöhung der Grenzflächenenergie verursacht.

In der Abbildung 3.4 ist die freie Energie der Strukturen L_{\parallel} , C_{\perp} , C_{\parallel}^M und LC^M in Abhängigkeit der Filmdicke von einem Blockcopolymergemisch mit $f = 0.13$ zu sehen. Die verschiedenen Minima für C_{\parallel}^M und LC^M entsprechen einer wachsenden Anzahl M von Sechseckschichten im Film. Wir sehen hier dasselbe Verhalten, das man auch in mean-field-Untersuchungen wie DDFT und SCFT beobachten kann: Die freie Energie als Funktion der Filmdicke hat ungefähr die Form einer Parabel. LC und C_{\parallel} haben abwechselnd ihre bevorzugte Periode, wenn die Filmdicke erhöht wird. Die optimale Filmdicke der jeweiligen Struktur kann aus der Abbildung abgelesen werden. Wenn f erhöht wird, erhöht sich auch die optimale Filmdicke für die verschiedenen Strukturen, weil die Domänen größer werden und daher mehr Polymerketten enthalten. Für f nahe dem Übergang zur lamellaren Struktur haben die LC und C_{\parallel} ihre bevorzugte Filmdicke bei demselben Wert. Außer für sehr kleine Wandaffinitäten ist die LC-Struktur immer energetisch günstiger als die C_{\parallel} -Struktur. Wenn sich C_{\parallel} ausbildet, so sind die Zylinder an den Wänden stark abgeflacht, so dass der Unterschied zwischen Lamellen und Zylindern sehr gering ist.

In der Abbildung 3.5 sind drei Phasendiagramme für Diblockcopolymerfilme mit $f = 0.13$, $f = 0.2$ und $f = 0.27$ gezeigt. Darin sind die Gleichgewichtsmorphologien in Abhängigkeit der Filmdicke (in Einheiten von $a\sqrt{N}$) und der Wandaffinität aufgetragen. Man beachte, dass in den drei Diagrammen jeweils ein unterschiedlicher Bereich der Wandaffinität untersucht wurde, weil die betrachteten Phänomene bereits bei kleineren Werten von χN auftreten, wenn f sich einem Wert nahe der rein lamellaren Phase annähert. Im Fall, in dem sich das System sehr nahe an einem Übergang zur sphärischen Phase befindet ($f = 0.13$), sind reine Zylinder in den meisten Bereichen des Phasendiagramms die Gleichgewichtsmorphologie. Speziell die senkrechten Zylinder bleiben stabil, wenn die Wände eine schwache Affinität haben und der Film kleiner als $D_{\parallel} = 10a\sqrt{N}$ ist. Wird der Film dicker, sehen wir immer einen Übergang von der C_{\parallel} - zur LC-Phase, wenn die Wandanziehung der Minderheitskomponente erhöht wird. Die Parameterbereiche, in de-

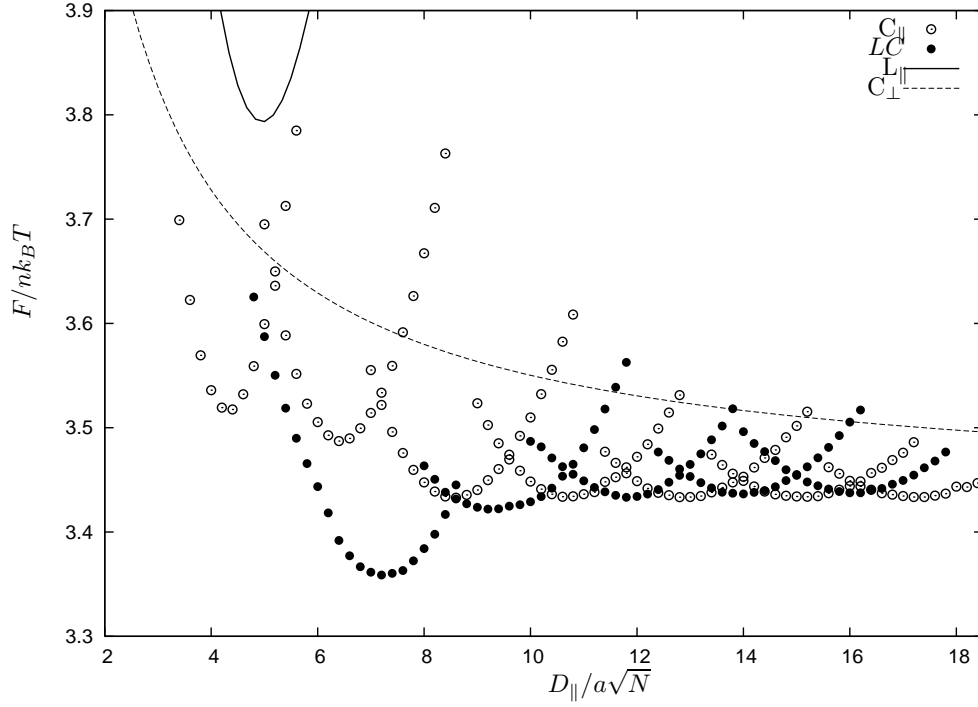


Abbildung 3.4.: Freie Energie verschiedener Morphologien als Funktion der Filmdicke für ein Diblockcopolymer mit $f = 0.13$ und $\chi N = 50$ und einer Wandaffinität von $\Lambda N = 0.4$. Die freie Energie der senkrecht zu den Wänden stehenden Zylinder (C_{\perp}) und der parallelen Lamellen (L_{\parallel}) wurde analytisch berechnet, die freie Energie der gemischten Struktur (LC) und der parallelen Zylinder (C_{\parallel}) wurde numerisch bestimmt. Die Wandaffinität von $\Lambda N = 0.4$ wurde ebenfalls in den analytischen Formeln für C_{\perp} und L_{\parallel} berücksichtigt. Die Parabeln mit gleichen Symbolen stehen für die gleichen Strukturen mit einer unterschiedlichen Anzahl Hexagone im Film.

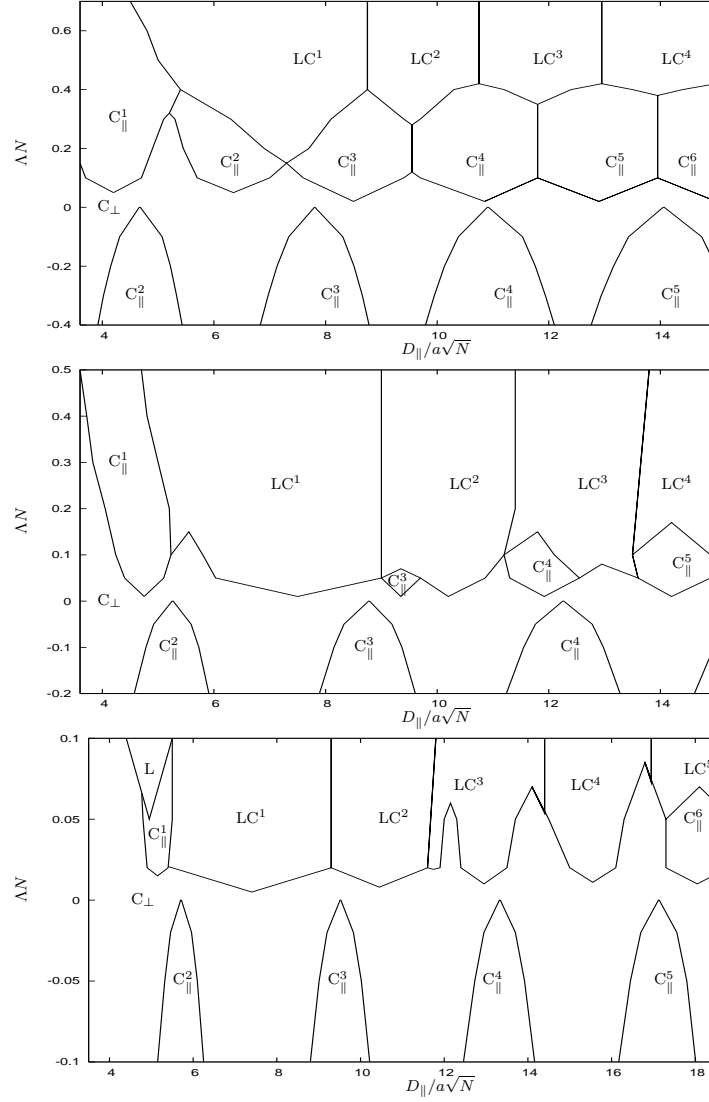


Abbildung 3.5.: Phasendiagramme für ein Diblockcopolymer mit $f = 0.13$ (oben), $f = 0.2$ (Mitte) und $f = 0.27$ (unten), und $\chi N = 50$ in einem dünnen Film mit identischen Wänden. Die rein zylindrische Phase ist durch $C_{||}^M$ gekennzeichnet, wobei M die Anzahl der Zylinder in der Filmmitte ist. Die gemischte Phase mit Lamellen an der Wand und Zylindern in der Mitte ist durch $LC_{||}^M$ gekennzeichnet mit M der Anzahl an Zylindern in der Filmmitte. Die senkrechten Zylinder sind mit C_{\perp} gekennzeichnet und die reinen Lamellen mit L .

nen dieser Übergang für kleinere Werte von ΛN stattfindet, entspricht den Bereichen, in denen D_{\parallel} nahe einem Vielfachen der bevorzugten Periode der LC-Phase ist. Wenn die von den Zylindern bevorzugte Periode gut in den Film passt, geschieht dieser Übergang schon bei kleineren Werten von ΛN . Die LC^1 -Phase erscheint in einem größeren Parameterbereich als die anderen LC-Phasen. Das liegt daran, dass die C-Phase zu stark von ihrer gewünschten Periode abweichen müsste, damit diese Struktur in einen Film mit geringer Dicke passt. Die L-Phase tritt nur dann auf, wenn die Wandwechselwirkung sehr stark ist, $\Lambda N > 1$, und auch nur in einem kleinen Bereich um $D_{\parallel} = 4.85a\sqrt{N}$ herum, daher ist dieser Bereich im Phasendiagramm nicht eingezeichnet. Reine Lamellen mit mehr als einer Lamelle treten niemals als stabile Morphologie auf.

Für $f = 0.2$ ist das System weit entfernt von einem Übergang zu einer anderen Struktur. Das Phasendiagramm zeigt, dass die LC-Phase hier insgesamt günstiger als die zylindrische Phase wird. Die C_{\parallel}^2 -Phase tritt nur dann auf, wenn die Filmdicke genau der bevorzugten Zylinderperiode entspricht und die Wandaffinität sehr schwach ist, und der Bereich im Phasendiagramm ist so klein, dass er nicht eingezeichnet wurde. Zylindrische Phasen mit mehr als zwei Zylindern sind stabiler, weil die Abweichung von der gewünschten Periode nicht so viel Streckungsenergie kostet wie im Fall von nur zwei Zylindern. Die C_{\perp} -Phase ist für neutrale oder fast neutrale Wände stabil. Für größere ΛN kann die C_{\perp} -Phase nur dann stabil werden, wenn die LC-Phase zu weit von ihrer gewünschten Periode abweicht. Die Filmdicke, bei der ein Phasenübergang von LC^M zu LC^{M+1} auftritt, ist größer im Vergleich zum System mit $f = 0.13$, weil nun mehr Polymerketten einen Zylinder ausbilden. Die L-Phase ist auch in diesem System nur dann stabil, wenn die Wandaffinität größer ist und die Filmdicke sehr nahe an der bevorzugten lamellaren Periode liegt ($D_{\parallel} = 4.1a\sqrt{N}$).

Für $f = 0.27$ befindet sich das System sehr Nahe an einem Übergang zur rein lamellaren Struktur. Obwohl die freien Energien von L- und LC-Phase sehr dicht beieinander liegen, treten nur lamellare Strukturen mit einer Lamelle auf. In dickeren Filmen haben LC- und C-Phasen immer eine niedrigere freie Energie, auch wenn dieser Unterschied sehr gering wird. Senkrechte Zylinder sind nur bei neutralen oder fast neutralen Wänden stabil und bei den Filmdicken, bei denen die LC- und C-Phase zu stark von ihrer gewünschten Periode abweichen müssten. Die LC- und die C-Phase haben bei $f = 0.27$ nahezu dieselbe bevorzugte Periode. Dies kann man damit erklären, dass die Zylinder nun mehr Polymerketten enthalten und damit größer sind als bei kleineren f . Daher ist die Ausdehnung eines Zylinders vergleichbar mit der Dicke einer Lamelle und die bevorzugten Perioden werden ähnlich. Die Bereiche, in denen die C-Phase stabil ist, sind so klein, dass sie im Phasendiagramm nicht aufgelöst werden können. Auch die Lamellen an den Wänden werden mit steigendem f größer. Fast überall ist die LC-Phase nun energetisch günstiger als die C-Phase, weil diese beiden Morphologien nahezu dieselbe bevorzugte Periode haben. Daher kann das System mehr Energie dadurch gewinnen, dass es die Wände vollständig benetzt.

Bei negativen Wandaffinitäten treten nur zwei Phasen auf. Das Phasendiagramm zeigt einen Wechsel zwischen senkrechten und waagerechten Zylindern. Die senkrechten Zylinder werden instabil, wenn die Wandaffinität erhöht wird. Denn in diesem Fall ist es immer energetisch günstiger, dass die Wände komplett mit B-Monomeren bedeckt werden. Der Übergangspunkt kann wie folgt abgeschätzt werden: Wenn sich parallele Zylinder ausbilden, muss die Periode der Zylinder von ihrem bevorzugten Wert abweichen. Aus unseren Rechnungen wissen wir, dass dies eine Erhöhung der Streckungsenergie um maximal $\frac{\Delta F}{nk_BT} = \frac{0.7}{D_{\parallel}/a\sqrt{N}}$ verursacht. Wenn die Wände vollständig mit B-Monomeren bedeckt sind,

so ist der Energiegewinn im Vergleich zur nicht vollständigen Bedeckung der senkrechten Zylinder $\frac{\Delta F_{\text{walls}}}{nk_B T} = 2f \frac{4\Lambda N}{D_{\parallel}/a\sqrt{N}}$. Daher sind die senkrechten Zylinder ungünstiger bei $\Lambda N > 0.7$ für $f = 0.13$, bei $\Lambda N > 0.45$ für $f = 0.2$ und bei $\Lambda N > 0.32$ für $f = 0.27$. Diese Ergebnisse für negative Λ wurden unter der Annahme berechnet, dass die Zylinder unverformt sind und wir haben daher hier die analytischen Formeln für die freie Energie von Semenov benutzt. Für diesen Parameterbereich ist diese Näherung ausreichend, weil die A-Zylinder von den Wänden abgestoßen werden und keine anderen Strukturen auftreten können (wir werden später noch auf die Stabilität hexagonal perforierter Lamellen eingehen).

Wir wollen auch die Verformung der hexagonalen Zellen für $\Lambda N > 0$ diskutieren. Generell gilt, dass die Sechsecke an den Wänden nur dann größer als die Sechsecke in der Filmmitte werden, wenn der Film sehr dünn ist. In solchen dünnen Filmen, die nur durch zwei oder drei Sechsecke zusammengesetzt sind, kompensiert der Energiegewinn aufgrund der Benetzung der Wände den Energieverlust durch die kleineren Zylinder in der Filmmitte, weil der Anteil der Wandsechsecke am Volumen und somit ihr Beitrag zur freien Energie groß ist. Wenn mehr Sechsecke den Film ausbilden, ist der Beitrag der Wandsechsecke zur gesamten freien Energie kleiner, und somit ist der Einfluss der Form der Zylinder in der Filmmitte entscheidender. Wir sehen auch, dass sich die Sechsecke nur in sehr dünnen Filmen verformen. Bei allen Filmen mit $D_{\parallel} > 6a\sqrt{N}$ und mehr als einem Zylinder in der Filmmitte ist die freie Energie für unverformte Sechsecke minimal. Pereira [42] sagte in seiner Arbeit voraus, dass sich die Einheitszellen bis zu einem Seitenverhältnis von 1.4 verformen, was im Widerspruch zu unseren Ergebnissen steht. Dies liegt wahrscheinlich daran, dass wir unabhängig die Form der Zylinder und die Form der Sechsecke variieren. Matsen [43] führte genauere Untersuchungen als Pereira durch und berücksichtigte in einer etwas genaueren SST [44], dass die A- und B-Blöcke auf den Grenzflächen der Domänen verbunden sein müssen. Er verformte die Wigner-Seitz-Zelle, so dass Zylinder und Zelle dasselbe Längenverhältnis hatten, und konnte damit zeigen, dass unverformte Zellen und Zylinder die niedrigste freie Energie besitzen. Da in unseren Berechnungen Zelle und Zylinder unabhängig verformt werden können, sind unsere Voraussagen genauer.

Für dickere Filme mit $D_{\parallel} > 20a\sqrt{N}$ finden wir für ausreichend große Werte von ΛN immer eine LC-Phase. Für $f = 0.13$ ist dieser Wert bei $\Lambda N = 0.4$ und wird sehr klein für $f = 0.27$. Interessanterweise ist die lamellare Struktur nur in sehr dünnen Filmen stabil, wenn die zylindrische Periode noch zu weit von ihrem bevorzugten Wert abweichen müsste, um in den Film zu passen. Sogar für $f = 0.27$ und höhere Werte von χN als in den Phasendiagrammen gezeigt, ist die LC-Phase immer energetisch günstiger. Dasselbe Verhalten haben wir bereits mit unseren SCFT-Untersuchungen gezeigt, in denen reine Lamellen immer nur eine metastabile Morphologie repräsentieren, egal wie stark die Wandaffinität ist. Dies steht im Widerspruch zu anderen mean-field-Untersuchungen mit DDFT [27, 25] und SCFT [26, 24].

Für kleinere Werte von χN erwarten wir ähnliches Verhalten wie für unser System mit $\chi N = 50$. Wenn χN kleiner wird, bleibt die von diesem Parameter unabhängige Streckungsenergie gleich. Nur der Einfluss der Grenzfläche auf die gesamte freie Energie sinkt, weil dieser proportional zu χN ist. Wir erwarten, dass es in diesem Fall günstig sein könnte, dass sich Lamellen und Zylinder an den Wänden mehr verformen. Allerdings sind die Annahmen, die man im SSL macht, nur für große Werte von χN gültig, weil sich die Ketten bei kleinen χN nicht senkrecht zu den Grenzflächen stellen und außerdem keine reinen A-

und B-Domänen gebildet werden.

3.3.2. Stabilität hexagonal perforierter Lamellen

Wir haben nicht explizit Strukturen untersucht, die wir nicht auf zweidimensionale Systeme zurückführen können. Zu solchen Strukturen zählen Kugeln, hexagonal perforierte Lamellen und die gyroide Morphologie. Es ist möglich, dass gemischte Strukturen mit Lamellen an der Wand und Kugeln in der Mitte energetisch günstiger werden, wenn f nahe einem Wert ist, bei dem Kugeln in der Schmelze ausgebildet werden. Die gyroide Phase wird für solch hohe Werte von χN nicht mehr als stabil angenommen.

Es muss also nur noch diskutiert werden, ob hexagonal perforierte Lamellen (HPL) im Rahmen der SST eine stabile Morphologie in einem dünnen Film sein können. Wir werden im folgenden argumentieren, dass dies nicht der Fall ist. Zunächst stellen wir fest, dass die reine lamellare Phase niemals eine niedrigere freie Energie als die LC-Phase besitzt, wenn diese ihre bevorzugte Periode hat. Desweiteren wollen wir unsere Argumente auf Berechnungen von Fredrickson [45] stützen, mit denen er zeigt, dass perforierte Lamellen in keinem Parameterbereich in der Schmelze stabil sind. Er berechnete, dass die freie Energie der HPL-Phase für f zwischen 0.13 und 0.27 immer um 5-10 % größer ist als die der C-Phase.

Wir wollen außerdem noch einmal betonen, dass die Grenzflächenenergie einer Morphologie den Hauptanteil an ihrer freien Energie ausmacht. Ein rein zylindrisches System mit $f = 0.27$ und $\chi N = 50$ hat zum Beispiel eine freie Energie von $\frac{F}{nk_B T} = 4.06764$, wenn das System seine optimale Periode besitzt. Die Streckungsenergie der A-Domäne ist in diesem Fall $\frac{F_{stretch,A}}{nk_B T} = 0.754953$, die der B-Domäne $\frac{F_{stretch,B}}{nk_B T} = 0.600927$. Für Lamellen mit ihrer optimalen Periode ist $\frac{F}{nk_B T} = 4.10939$, wobei die Streckungsenergie die Beiträge $\frac{F_{stretch,A}}{nk_B T} = 0.369845$ der A-Domäne und $\frac{F_{stretch,B}}{nk_B T} = 0.999952$ der B-Domäne besitzt. Reine Lamellen können ihre Streckungsenergie verringern, wenn sie hexagonal angeordnete zylinderförmige Löcher ausbilden. Allerdings erhöht dies den Flächeninhalt der Grenzfläche wesentlich.

Für $f > 0.22$ ist die freie Energie der reinen L-Phase in einem dünnen Film stets niedriger als die freie Energie der HPL im Bulk [45]. Daraus folgt, dass die lamellare Struktur im Vergleich zur HPL-Phase vom System bevorzugt ist. Da in diesem Bereich nicht einmal die L-Phase stabil ist, kann die HPL-Phase erst recht nicht stabil sein.

Für $f < 0.22$ hat die HPL-Phase eine niedrigere freie Energie als die lamellare Phase. Wir werden im Folgenden argumentieren, dass die LC-Phase in diesem Bereich eine noch niedrigere freie Energie besitzen muss: Da die Wände in der LC-Phase vollständig mit A-Monomeren bedeckt sind, wird durch einen Übergang zur HPL-Phase keine Energie durch weitere Benetzung der Wände mit dem bevorzugten Monomer gewonnen. Aus der Abbildung 3.4 liest man ab, dass die freie Energie der LC-Phase niemals größer als $F/nk_B T = 3.5$ für $f = 0.13$, $\chi N = 50$ und $\Lambda N = 0.4$ ist. Im Gegensatz dazu hat eine HPL-Phase mit einer Lamelle an den Wänden eine freie Energie von $F/nk_B T > 3.6$ für alle Filmdicken, was man aus den in [45] gemachten Angaben schließen kann. Für $f = 0.2$ und $\Lambda N = 0.2$ ist die maximale freie Energie der LC-Phase $F/nk_B T = 3.95 - \frac{4\Lambda N}{D_{||}/a\sqrt{N}}$, während die minimale freie Energie der HPL-Phase $F/nk_B T = 4.02 - \frac{4\Lambda N}{D_{||}/a\sqrt{N}}$ ist. Wir schließen daraus, dass die HPL-Phase auch in diesem Parameterbereich nicht stabil sein kann.

Ähnliche Argumente sind für einen Film mit $\Lambda N < 0$ anwendbar: In diesem Fall ist die reine lamellare Phase überhaupt nicht stabil, weil Filme mit einem Zylinder in der Mitte oder Filme mit senkrecht zu den Wänden stehenden Zylindern in Bereichen, in denen für $\Lambda N > 0$ eine Lamelle auftritt, immer eine niedrigere freie Energie besitzen. In dickeren Filmen finden wir immer abwechseln senkrechte und waagerechte Zylinder, je nachdem, wie stark ΛN ist. Zuerst wollen wir die freie Energie der HPL- und der C_{\parallel} -Phase miteinander vergleichen: In der C_{\parallel} -Phase sind die Wände für $\Lambda N < 0$ bereits vollständig mit B-Monomeren bedeckt. Da der Energiebeitrag aufgrund der Wandbedeckung für HPL- und C_{\parallel} -Phase bereits derselbe ist, müssen wir nur die restlichen Beiträge zur freien Energie miteinander vergleichen. Die freie Energie der zylindrischen Phase im Film ist niemals um mehr als $\frac{\Delta F}{nk_B T} = \frac{0.7}{D_{\parallel}/a\sqrt{N}}$ größer als die freie Energie der zylindrischen Phase in der Schmelze, wenn f zwischen 0.13 und 0.22 liegt und χN zwischen 30 und 100. Im Vergleich dazu ist die freie Energie der HPL-Phase immer um mindestens $\frac{\Delta F}{nk_B T} = 0.2$ größer, wenn die perforierten Lamellen ihre bevorzugte Periode besitzen. Daher ist die freie Energie der perforierten Lamellen immer größer als die der parallelen Zylinder, wenn $D_{\parallel} > 0.7a\sqrt{N}/0.2 = 3.5a\sqrt{N}$.

Für Filme mit $2.2a\sqrt{N} < D_{\parallel} < 3.5a\sqrt{N}$ bilden sich immer senkrechte Zylinder aus. Die rein lamellare Struktur ist in diesem Bereich instabil, auch wenn reine Lamellen die Wände vollständig mit den bevorzugten B-Monomeren bedecken würden. Das liegt daran, dass die Abweichung von der bevorzugten Lamellenperiode zu groß wäre. Die optimale Periode der HPL-Struktur muss der der lamellaren Struktur ähnlich sein und kann nur größer als diese sein. Also kann auch die HPL-Struktur nicht in solch dünne Filme „hereinpassen“. Für noch dünnere Filme mit $D_{\parallel} < 2.2a\sqrt{N}$ ist die C_{\parallel}^1 -Phase stabil, allerdings ist die HPL-Phase in diesem Bereich bereits weit entfernt von ihrer bevorzugten Periode.

Die oben geführte Argumentation für die Instabilität der hexagonal perforierten Lamellen basiert auf den Näherungen, die wir in der Anwendung der SST gemacht haben. Wir haben vernachlässigt, dass die orientierungsabhängige Entropie von Ketten nahe den Grenzflächen und die Tatsache, dass sich Kettenenden einfacher an den Grenzflächen verteilen lassen. In einer Arbeit mit selbstkonsistenter Behandlung eines Gittermodells [46] wurde gezeigt, dass diese Effekte senkrecht orientierte Zylinder gegenüber parallel orientierten stabilisieren. Diese zusätzlichen Oberflächeneffekte könnten daher auch die Stabilität der perforierten Lamellen beeinflussen, da diese sich nur um wenige Prozent von den freien Energien der benachbarten Morphologien unterscheiden. Andererseits haben experimentelle Systeme eine endliche Kompressibilität, was einen stabilisierenden Effekt auf die Bulk-Morphologien haben sollte, denn eine Abweichung von der bevorzugten Periode im Film kostet dann weniger Energie. Wie diese und eventuell andere Korrekturen die Grenzen im Phasendiagramm und die Stabilität der HPL-Phase beeinflussen, muss noch untersucht werden. Wir vermuten allerdings, dass dadurch die HPL nicht zu einer stabilen Morphologie werden.

3.4. Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir im Rahmen des Strong Segregation Limit die stabilen Morphologien für Blockcopolymergemische, die in der Schmelze Zylinder formen, in einem dünnen Film untersucht. Wir haben die freie Energie aller möglichen Morphologien numerisch bestimmt, indem wir die Struktur in der zugehörigen Wigner-Seitz-Zelle, einem Hexagon,

untersucht haben. Das Hexagon konnte verformt sein, so dass das System die optimale Periode einstellen konnte, und das Volumen der Sechsecke am Rand konnte größer sein, als das Volumen der Sechsecke in der Filmmitte, so dass die Wand maximal mit der bevorzugten Monomerart benetzt werden konnte. Die Form der Sechsecke und der Strukturen konnte verändert werden. Lamellen an den Wänden konnten unduliert sein. Die freie Energie von reinen, unverformten Lamellen und Zylindern konnten analytisch berechnet werden.

Wir haben drei verschiedene Blockcopolymersysteme mit $f = 0.13$, $f = 0.2$ und $f = 0.27$ und einem Segregationsparameter von $\chi N = 50$ untersucht. Dies entspricht sehr tiefen Temperaturen. Wir haben die Filmdicke und die Affinität der Wände variiert und auf diese Weise ein Phasendiagramm für zweidimensionale Strukturen, die in die dritte Dimension translationsinvariant sind, erstellt. Die dreidimensionalen Strukturen wurden analytisch behandelt. Wir haben vier Typen von Morphologien als stabil klassifiziert: parallel und senkrecht zu den Wänden orientierte Zylinder, parallele Lamellen und gemischte Strukturen mit undulierten Lamellen an den Wänden und Zylinder in der Mitte des Films. Dies sind dieselben Strukturen, die wir auch in den SCFT-Rechnungen, die im Kapitel vorher beschrieben sind, erhalten haben. Diese vier Strukturen wurden auch in anderen Arbeiten mit verschiedenen Methoden (DDFT [27, 25], SCFT [24] und MC-Simulationen [26]) als stabile Morphologien klassifiziert. Zusätzlich wurden in diesen Arbeiten noch lamellare Strukturen mit mehr als einer Lamelle, undulierte Lamellen und hexagonal perforierte Lamellen gefunden. Auch in diesem Kapitel konnten wir zeigen, dass lamellare Strukturen mit mehr als einer Lamelle oder undulierte Lamellen nicht stabil sind. Zur Stabilität von perforierten Lamellen im Strong Segregation Limit konnten wir nur Abschätzungen machen, da es numerisch unmöglich war, den Film in die passende Wigner-Seitz-Zellen zu unterteilen und darin die Verteilungsfunktionen für die Kettenenden zu bestimmen. Wir konnten allerdings durch obere und untere Schranken für die freie Energie von perforierten Lamellen unsere Vermutung unterstreichen, dass diese nur eine metastabile Struktur repräsentieren.

Wir konnten mit unseren zweidimensionalen Untersuchungen nicht die Stabilität der gyroiden Struktur untersuchen. Außerdem konnten in den analytischen Rechnungen nur unverformte sphärische Phasen betrachtet werden, so dass wir die freie Energie der sphärischen Phase oder der Phase mit Kugeln in der Mitte und einer Lamelle an den Filmwänden nicht mit der Energie der zylindrischen Phasen untersuchen konnten. Allerdings können diese Strukturen nur in einem sehr kleinen Bereich von f zwischen zylindrischer und lamellarer Phase und nahe bei der sphärischen Phase auftreten. Wir vermuten, dass die gyroide Struktur gar nicht stabil ist, weil sie bereits im Bulk bei solch hoher Segregation nicht stabil ist. Außerdem ist der Anteil der Wand, die mit der präferierten Monomersorte benetzt ist, kleiner als bei der reinen lamellaren Phase oder der gemischten Phase mit Lamellen an der Wand und Zylindern in der Filmmitte.

Wenn überhaupt kann nur das Phasendiagramm mit $f = 0.13$ gemischte Strukturen mit Lamellen am Rand und Kugeln in der Mitte enthalten. Diese Phase erwarten wir dann sehr nahe an der Phasengrenze von Zylindern und Kugeln im Bulk.

Insgesamt soll noch einmal hervorgehoben werden, dass die Ergebnisse aus SCFT und SSL sehr gut übereinstimmen. Beide Phasendiagramme zeigen dasselbe Verhalten. Einziger Unterschied ist, dass alle Phasenübergänge im SSL bei dickeren Filmen stattfinden als in der SCFT. Das ist logisch, da die Ketten im SSL viel weiter gestreckt sind.

4. Dynamik von Diblockcopolymerfilmen - Dynamische Selbstkonsistente Feldtheorie

Im Kapitel über selbstkonsistente Feldtheorie haben wir eine Methode beschrieben, mit der man Gleichgewichtsstrukturen von Diblockcopolymermelzen bestimmen kann. Dabei konnten wir von einem ungeordneten System durch Iterieren des Algorithmus zu einem geordneten System gelangen. Der "Weg", den der Algorithmus dabei durchläuft, entspricht allerdings nicht der Dynamik des Systems. In diesem Abschnitt wollen wir echte Dynamik untersuchen, das heißt, wir suchen denjenigen "Weg", den das System auch im Experiment nehmen würde. Wir müssen dazu in der selbstkonsistenten Feldtheorie noch berücksichtigen, dass das System bei jedem Zeitschritt seine freie Energie verringert und daher entlang des Gradienten der freien Energie geht. Außerdem ist es sinnvoll, nun ein kompressibles System zu untersuchen, damit die Polymere schneller ordnen können.

Der Ordnungsprozess von einem homogenen Gemisch zu einem geordneten System im Gleichgewicht ist ein sehr langsamer Prozess, bei dem eine Reihe von inhomogenen Zwischenzuständen durchlaufen werden. Es gibt viele Arbeiten, bei denen dieser Ordnungsprozess experimentell, theoretisch oder mit Hilfe von Computersimulationen untersucht wird. Nach einem Temperatursprung von einer Temperatur, bei der das System ungeordnet ist, zu einer Temperatur, bei der im Gleichgewicht Ordnung vorliegt, findet zunächst spinodale Entmischung statt. Während der spinodalen Entmischung kann man zwischen verschiedenen Zeitskalen unterscheiden: Zu frühen Zeiten sind die Amplituden der Konzentrationsfluktuationen so klein, dass diese nicht miteinander wechselwirken können. Zu späteren Zeiten, wenn sich das Konzentrationsprofil dem Gleichgewichtszustand nähert, werden nichtlineare Wechselwirkungen zwischen den Fluktuationen immer wichtiger. Zu sehr späten Zeiten wird die Ordnung durch Hydrodynamik beschrieben [47].

Spinodale Entmischung kann näherungsweise durch zeitabhängige Ginzburg-Landau-Theorie (TDGL) beschrieben werden [48, 49, 50]. Es gibt eine Reihe von Arbeiten, in denen die Zeitentwicklung im Rahmen der TDGL-Theorie numerisch bestimmt wird [51, 52, 53], allerdings sind diese Beschreibungen nur geeignet für eine ungefähre Abschätzung, wie die Phasenseparation vonstatten geht. Eine quantitative Beschreibung der Zeitentwicklung ist auf diese Weise nicht möglich. Eine bessere Beschreibung des Ordnungsprozesses liefert die dynamische selbstkonsistente Feldtheorie [12, 54, 55, 56].

In diesem Kapitel wird zunächst die Methode der dynamischen selbstkonsistenten Feldtheorie erklärt [14]. Mit dieser Methode untersuchen wir ein symmetrisches Diblockcopolymergemisch ($f = 0.5$) bei einer Temperatur, bei der das System im Bulk ordnet und eine lamellare Struktur ausbildet. Es sollen wie schon im Kapitel über SCFT dünne Filme der Dicke einiger Gyrationenradien untersucht werden. Die Besonderheit der untersuchten Filme ist, dass eine Wand ein Streifenmuster mit drei Streifen aufweist. Der Abstand der Streifen kann variiert werden. Es ist interessant zu untersuchen, ob und wie sich die Lamel-

len der vorgegebenen Struktur anpassen, hierzu gibt es die folgenden Möglichkeiten: Die Lamellen können die vorgegebene Periode übernehmen, wenn diese nicht zu weit von ihrer bevorzugten Bulk-Periode ist. Unterscheidet sich die Periode der Streifen zu sehr von der bevorzugten Lamellendicke, so können sich die Lamellen neigen oder es können sich Muster ausbilden, bei denen die Streifen an der Wand mit den bevorzugten Monomersorten benetzt sind und das restliche Material in der Mitte eine andere Struktur formt. Experimentell sind solche Systeme interessant, weil man auf diese Weise perfekte, defektfreie Ordnung in einem lamellaren System herstellen kann [57]. In gewöhnlichen dünnen Filmen ordnen die Lamellen nur auf sehr kleinen Skalen defektfrei, mit den hier beschriebenen Filmen könnte man eine perfekte Ordnung mit der gewünschten Periode erreichen.

4.1. Dynamische Selbstkonsistente Feldtheorie

4.1.1. Freie Energie für ein kompressibles System

In der statischen SCFT hatten wir ein inkompressibles System, d.h. das System war inkompressibel auf der mesoskopischen Skala der Gaußschen Ketten. Auf mikroskopischer Ebene darf man natürlich keine Inkompressibilität zulassen, weil man sonst keine Diffusion der Segmente bekommt. Auf der vergrößerten Längenskala gibt es keine absolute Notwendigkeit, die Inkompressibilität aufzuheben. Eine endliche Kompressibilität ist jedoch etwas realistischer, schneller und numerisch auch ein wenig stabiler. Außerdem ist es in einem Teilchenmodell unüblich, Inkompressibilität zu fordern, weil dies die Dynamik erheblich verlangsamt.

Ein kompressibles System ist deshalb vorteilhaft, weil das System mehr Möglichkeiten hat, seine Struktur zu verändern und wir annehmen können, dass es in diesem Fall nicht so leicht in einer metastabilen Morphologie gefangen bleibt. Außerdem entspricht ein kompressibles System eher der Realität, was für die Statik nicht so relevant war, für die Dynamik aber wichtiger ist.

Da wir jetzt keine Inkompressibilität mehr fordern, benötigen wir einen Term in der freien Energie, der dafür sorgt, dass $\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r})$ nahe 1 ist. Abweichungen davon sollen energetisch bestraft werden. Daher ergänzen wir die freie Energie um den Term

$$\frac{F_{\text{kompr}}}{nk_B T} = \frac{1}{V} \int d^3 \mathbf{r} \frac{\kappa N}{2} (1 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}))^2. \quad (4.1)$$

4.1.2. Dynamik

Im Kapitel 2 haben wir die selbstkonsistenten Gleichungen für ein Diblockcopolymergemisch aus der freien Energie durch eine Sattelpunktnäherung hergeleitet. Um Gleichgewichtsstrukturen zu bestimmen, iterierten wir die Gleichungen

$$\begin{aligned} \phi_A(\mathbf{r}) &= -V \frac{\mathcal{D} \ln(Q[w_A, w_B])}{\mathcal{D} w_A(\mathbf{r})} = \langle \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \rangle \\ \phi_B(\mathbf{r}) &= -V \frac{\mathcal{D} \ln(Q[w_A, w_B])}{\mathcal{D} w_B(\mathbf{r})} = \langle \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \rangle \\ w_A(\mathbf{r}) &= \chi N \phi_B(\mathbf{r}) - H(\mathbf{r}) N \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$w_B(\mathbf{r}) = \chi N \phi_A(\mathbf{r}) + H(\mathbf{r})N \quad (4.3)$$

so lange, bis ein ausreichendes Konvergenzkriterium erfüllt war. Nun wollen wir aber bei jedem Iterations- bzw. Zeitschritt abwärts gehen in der freien Energie.

Wir beginnen damit, das System durch die Kontinuitätsgleichungen

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi_A}{\partial t} &= -\nabla \mathbf{J}_A(\mathbf{r}, t) \\ \frac{\partial \phi_B}{\partial t} &= -\nabla \mathbf{J}_B(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (4.4)$$

zu beschreiben, wobei \mathbf{J}_A und \mathbf{J}_B die Stromdichten der Monomere am Ort \mathbf{r} zur Zeit t sind. Da wir ein kompressibles System betrachten, müssen wir die Ströme für A- und B-Monomere getrennt betrachten. Diese sind natürlich über die freie Energie miteinander verknüpft. Man nimmt eine lineare Relation zwischen der Stromdichte und den Gradienten der chemischen Potentiale $\mu_A = \frac{\delta F}{\delta \phi_A}$ und $\mu_B = \frac{\delta F}{\delta \phi_B}$ an:

$$\mathbf{J}_\alpha(\mathbf{r}, t) = - \int_V d\mathbf{r}' \Lambda_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla \mu_\alpha(\mathbf{r}', t). \quad (4.5)$$

Der Onsagerkoeffizient $\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ beschreibt den Zusammenhang zwischen der Kraft, die durch den Gradienten des chemischen Potentials an der Stelle \mathbf{r}' auf die Monomere wirkt, und dem Strom am Ort \mathbf{r} . Dieser Onsagerkoeffizient kann auf unterschiedliche Arten modelliert werden. Die einfachste Annahme für den Onsagerkoeffizienten ist gültig für sehr frühe Zeitpunkte der Entmischung, wenn noch keine (oder kaum) Ordnung vorliegt. Dann kann der Onsagerkoeffizient durch den Onsagerkoeffizienten für ein homogenes Gemisch von Gaußschen Ketten approximiert werden (Random Phase Approximation) [58]:

$$\Lambda(\mathbf{q}) = DN \bar{\phi}_A \bar{\phi}_B \frac{2(x + \exp(-x) - 1)}{x^2} \quad (4.6)$$

mit $x = \frac{R_e^2 \mathbf{q}^2}{6}$, wobei R_e der End-zu-End-Abstand der Polymerkette ist. Eine andere Beschreibung der Dynamik ist durch "local coupling" gegeben

$$\begin{aligned} \Lambda_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= DN \phi_A(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \Lambda_B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') &= DN \phi_B(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (4.7)$$

Allerdings vernachlässigt man dann, dass die Polymere eine bestimmte Ausdehnung haben, deshalb wäre es sinnvoller, nichtlokale Wechselwirkungen zu berücksichtigen. Im Rouse-Modell werden auch Kräfte auf ein Monomer berücksichtigt, die durch Wechselwirkungen mit anderen Monomeren zustande kommen: $\Lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = DN \bar{\phi}_A \bar{\phi}_B P_0(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, wobei P_0 die Paar-Korrelationsfunktion und D die Diffusionskonstante einer einzelnen Kette sind. Diese Beschreibung ist nur dann sinnvoll, wenn die Paar-Korrelationsfunktion für beide Monomerspezies ähnlich ist. Die Berechnung von P_0 erfordert in den Rechnungen allerdings einigen Aufwand. Ein weiteres Modell für nicht-lokale Wechselwirkungen ist das Reptationsmodell, das für sehr lange Polymerketten eine gute Beschreibung liefert. Auch in diesem Fall muss allerdings die Paar-Korrelationsfunktion ausgewertet werden. Wir werden unsere Untersuchungen aufgrund des Rechenaufwands auf RPA- bzw. local-coupling-Onsagerkoeffizienten beschränken.

Wir wollen uns noch kurz die Zeitskala überlegen, auf der das System sich ordnet: D ist die Diffusionskonstante einer Kette in dem ungeordneten System, also einer Polymer-schmelze. Wenn das System ordnet und sich Grenzflächen ausbilden, dann ist die Diffusion natürlich anisotrop und das wird von der Theorie nicht mitgenommen. Man kann die Langevin-Gleichung für die ϕ direkt aus dem Rouse-Modell ableiten [81]. Da alle Längenskalen in Einheiten von R_E und das chemische Potential pro Kette genommen wird, ist die natürlich Zeiteinheit die Zeit, welche eine Kette benötigt um R_E^2 zu diffundieren, d.h. proportional zur Rouse-Zeit τ .

Die Gleichungen (4.4) und (4.5) ergeben die Diffusionsgleichungen

$$\frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot \int d\mathbf{r}'^3 \Lambda_\alpha(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla \mu_\alpha(\mathbf{r}', t) + \eta(\mathbf{r}, t). \quad (4.8)$$

wobei der letzte Term für Rauschen steht und dem Fluktuations-Dissipations-Theorem genügt. Wie das Fluktuations-Dissipations-Theorem für unser System aussehen muss, leiten wir in Abschnitt 4.1.4 her.

Wir nehmen hier explizit an, dass die Relaxationszeit der Kettenkonformationen viel kleiner ist als die Zeitskala, auf der Fluktuationen der Zusammensetzung auftreten. Von der Kettenkonformation wird angenommen, dass sie sich im Gleichgewicht mit der sich ändernden Zusammensetzung des Systems befindet.

Wir wollen nun im Rahmen der SCFT Gleichung (4.8) benutzen, um die Dynamik des Diblockcopolymergemischs im dünnen Film zu beschreiben. Für das kompressible Diblockcopolymergemisch ist die Zustandssumme im kanonischen Ensemble gegeben durch

$$\mathcal{Z} \propto \int \mathcal{D}\Phi_A \mathcal{D}W_A \mathcal{D}\Phi_B \mathcal{D}W_B \exp \left(-\frac{F[W_A, W_B, \Phi_A, \Phi_B]}{k_B T} \right). \quad (4.9)$$

In der selbstkonsistenten Feldtheorie machen wir hier eine Sattelpunktnäherung in den Variablen W_A und W_B und erhalten so eine Relation zwischen den Feldern w_A und w_B und den Dichten ϕ_A und ϕ_B . Wir können die Dichten explizit berechnen, wenn wir die Felder kennen. Dies wurde in den Arbeiten zur statischen SCFT bereits ausführlich diskutiert. Wir haben also einen Ausdruck für die freie Energie F , der nur von den Dichten ϕ_A und ϕ_B abhängt, $F[w_A(\phi_A, \phi_B), w_B(\phi_A, \phi_B), \phi_A, \phi_B] = F[\phi_A, \phi_B]$. Mit dieser freien Energie können wir leicht das chemische Potential $\mu(\mathbf{r})$ bestimmen,

$$\begin{aligned} \frac{\mu_A(\mathbf{r})}{k_B T} &= \frac{\delta F[\phi_A(\mathbf{r}), \phi_B(\mathbf{r})]}{\delta \phi_A} = \frac{1}{N} (\chi N \phi_B(\mathbf{r}) - w_A[\phi_A(\mathbf{r})]) \\ \frac{\mu_B(\mathbf{r})}{k_B T} &= \frac{\delta F[\phi_A(\mathbf{r}), \phi_B(\mathbf{r})]}{\delta \phi_B} = \frac{1}{N} (\chi N \phi_A(\mathbf{r}) - w_B[\phi_B(\mathbf{r})]). \end{aligned} \quad (4.10)$$

Damit haben wir alle notwendigen Gleichungen, um die Dynamik des Systems untersuchen zu können. Wir beginnen mit einem gegebenen Dichteprofil bei $t = 0$. Wir haben bereits bei der statischen SCFT aus gegebenen Feldern w_A und w_B das Konzentrationsprofil ϕ_A und ϕ_B bestimmt. Leider müssen wir hier das umgekehrte Problem lösen und zu einem gegebenen Dichteprofil die passenden Felder finden. Dieser Schritt kostet am meisten numerischen Aufwand. Im folgenden Abschnitt soll kurz auf die numerische Lösung dieses Problems eingegangen werden.

4.1.3. Numerische Integration der Diffusionsgleichung

Wir suchen die numerische Lösung für folgendes Problem: Finde \mathbf{w} , so dass

$$\mathbf{f}(\mathbf{w}) \equiv \phi(\mathbf{w}) - \phi(t) = 0. \quad (4.11)$$

Hierbei ist

$$\mathbf{w} = \begin{pmatrix} w_A(r_0) \\ w_A(r_1) \\ \vdots \\ w_A(r_{N_D}) \\ w_B(r_0) \\ w_B(r_1) \\ \vdots \\ w_B(r_{N_D}) \end{pmatrix}, \quad (4.12)$$

wobei N_D die Anzahl der Punkte der räumlichen Diskretisierung ist. Die Vektoren $\phi(\mathbf{w})$ und $\phi(t)$ haben dieselbe Form wie der Vektor \mathbf{w} . Konstante Änderungen der Felder w_A und w_B verursachen keine Änderung der Konzentrationen ϕ_A und ϕ_B . Deshalb fordern wir, dass $\sum_i w_A(r_i) = \sum_i w_B(r_i) = 0$, damit das Gleichungssystem nicht unterbestimmt ist. Es ist sinnvoll, diese beiden Bedingungen wie folgt zu ergänzen

$$\begin{aligned} \phi_A(\mathbf{w}) - \exp\left(-\sum_i w_A(r_i)\right) \phi_A(t) &= 0 \\ \phi_B(\mathbf{w}) - \exp\left(-\sum_i w_B(r_i)\right) \phi_B(t) &= 0. \end{aligned} \quad (4.13)$$

$\phi_A(\mathbf{w})$ ist der Vektor mit den ersten N_D Einträgen von $\phi(\mathbf{w})$, $\phi_B(\mathbf{w})$ der Vektor mit den letzten N_D Einträgen. Auf diese Weise stellen wir sicher, dass der Mittelwert der Felder am Ende 0 ist.

Zur numerischen Lösung des Gleichungssystems (4.13) verwenden wir ein Newton-Broyden-Schema. Das Newton-Broyden-Schema ist ein Quasi-Newtonverfahren zur numerischen Lösung nichtlinearer Gleichungen in n Variablen. Beim Newton-Schema zur Lösung der Gleichung $\mathbf{f}(\mathbf{w}) = 0$ wird in jeden Iterationsschritt die Jacobimatrix J benutzt. Allerdings ist die Berechnung dieser Jacobimatrix numerisch sehr aufwändig. Die Idee des Newton-Broyden-Schemas ist, die Jacobimatrix nur im ersten Schritt zu berechnen und sie in den folgenden Schritten durch eine Näherung zu bestimmen. Diese Methode konvergiert in der Regel nach $\mathcal{O}(2n)$ Schritten.

Das Newton-Broyden-Schema ist eine Verallgemeinerung der Sekantenmethode. Die Jacobimatrix wird bestimmt durch die Sekantengleichungen

$$J_k \cdot (\mathbf{w}_k - \mathbf{w}_{k-1}) \simeq \mathbf{f}(\mathbf{w}_k) - \mathbf{f}(\mathbf{w}_{k-1}). \quad (4.14)$$

Diese Gleichung ist unterbestimmt in mehreren Dimensionen. Deshalb wird im Newton-Broyden-Schema die aktuelle Abschätzung der Jacobimatrix J_{k-1} benutzt und diese durch diejenige Lösung der Sekantengleichung, die eine minimale Änderung zu J_{k-1} verursacht, verbessert,

$$J_k = J_{k-1} + \frac{\Delta \mathbf{f}_k - J_{k-1} \Delta \mathbf{w}_k}{\|\Delta \mathbf{w}_k\|^2} \Delta \mathbf{w}_k^T. \quad (4.15)$$

Anschließend geht man einen Schritt in der Newton-Richtung,

$$\mathbf{w}_{k+1} = \mathbf{w}_k - J_k^{-1} \mathbf{f}(\mathbf{w}_k). \quad (4.16)$$

Um die so bestimmte Jacobimatrix nicht in jedem Schritt invertieren zu müssen, kann man sogar die Sherman-Morrison-Formel für die direkte Aktualisierung der inversen Jacobimatrix verwenden,

$$J_k^{-1} = J_{k-1}^{-1} + \frac{\Delta \mathbf{w}_k - J_{k-1}^{-1} \Delta \mathbf{f}_k}{\Delta \mathbf{w}_k^T J_{k-1}^{-1} \Delta \mathbf{f}_k} (\Delta \mathbf{w}_k^T J_{k-1}^{-1}). \quad (4.17)$$

Es stellt sich heraus, dass man sogar oftmals die "alte" Jacobimatrix für die Lösung des Gleichungssystems (4.13) aus dem Zeitschritt vorher benutzen kann. So ist sichergestellt, dass das zeitaufwändige Bestimmen und Invertieren der Jacobimatrix nur sehr selten vorgenommen werden muss.

Sobald wir die äußeren Felder, die das gegebene Konzentrationsprofil erzeugen, gefunden haben, können wir die chemischen Potentiale μ_A und μ_B berechnen und diese dann in die Diffusionsgleichung (4.8) einsetzen. Da wir hier erste und zweite Ableitungen numerisch berechnen, kann es passieren, dass die numerischen Ableitungen bei einer geringen Anzahl von Stützstellen zu ungenau werden. Daher ist es sinnvoll, die Diffusionsgleichung im Fourierraum auszuwerten,

$$\frac{\partial \phi_\alpha(\mathbf{q}, t)}{\partial t} = \int d^3 \mathbf{q}' \Lambda_\alpha(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \mu_\alpha(\mathbf{q} - \mathbf{q}') \mathbf{q}(\mathbf{q} - \mathbf{q}') + \eta(\mathbf{q}, t). \quad (4.18)$$

Zur Integration der Diffusionsgleichung benutzen wir ein semi-implizites Schema und führen das Zeitupdate ebenfalls durch ein Newton-Broyden-Schema aus. Das wesentlich weniger aufwändige Newtonschema zur zeitlichen Integration ist zu instabil. Nun erhalten wir ein neues Dichteprofil und können die oben beschriebenen Schritte wiederholen.

Als nächstes müssen wir uns noch Gedanken darüber machen, wie wir das Rauschen $\eta(\mathbf{q}, t)$ implementieren können, so dass es auch in unserem diskretisierten System dem Fluktuations-Dissipations-Theorem genügt.

4.1.4. Weißes Rauschen und Fluktuations-Dissipations-Theorem

Wir wollen in diesem Abschnitt das Fluktuations-Dissipations-Theorem für ein System herleiten, dessen Dynamik durch die Differentialgleichung

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\lambda \int d^3 \mathbf{r}' M(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \mu(\mathbf{r}') + \eta(\mathbf{r}, t) \quad (4.19)$$

beschrieben wird. Hierbei ist M der Mobilitätsparameter und $\mu = \frac{\partial H}{\partial \phi}$ das chemische Potential. Das Rauschen soll unkorreliert sein, d.h. $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \eta(\mathbf{r}', t') \rangle \propto \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t')$ und Mittelwert 0 haben, $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$.

Nun wollen wir als einfachstes System ein eindimensionales System (zwei- und dreidimensionale Systeme lassen sich analog behandeln, erfordern aber mehr Schreibaufwand und werden unübersichtlicher) verwenden und den Raum diskretisieren, so dass die Konzentration $\phi(\mathbf{r}, t)$ durch den Vektor

$$\phi(t) = \begin{pmatrix} \phi(\mathbf{r}_1, t) \\ \vdots \\ \phi(\mathbf{r}_N, t) \end{pmatrix}$$

gegeben ist. Zunächst benötigen wir die zugehörige Fokker-Planck-Gleichung. Diese erhalten wir durch Taylorentwicklung der Differentialgleichung für die Wahrscheinlichkeit $P(\phi(t))$ für einen Zustand $\phi(t)$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} P(\phi(t)) &= \prod_k \int d(\Delta\phi_k) [W(\phi - \Delta\phi \rightarrow \phi) P(\phi - \Delta\phi) - W(\phi \rightarrow \phi + \Delta\phi) P(\phi)] \\
 &= \prod_k \int d(\Delta\phi_k) [W(\phi - \Delta\phi \rightarrow \phi) \left(P(\phi) - \Delta\phi \frac{\partial}{\partial \phi} P(\phi) + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Delta\phi_i \Delta\phi_j \frac{\partial^2 P(\phi)}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \right) \\
 &\quad - P(\phi) (W(\phi - \Delta\phi \rightarrow \phi) - \Delta\phi_k \frac{\partial}{\partial \phi} W(\phi - \Delta\phi \rightarrow \phi) \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij} \Delta\phi_i \Delta\phi_j \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \phi_j} W(\phi - \Delta\phi \rightarrow \phi))] \\
 &= - \sum_i \frac{\partial}{\partial \phi_i} P(\phi) \underbrace{\prod_k \int d\Delta\phi_k \Delta\phi_i W(\phi \rightarrow \phi + \Delta\phi)}_{\langle \Delta\phi_i \rangle} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \phi_j} P(\phi) \underbrace{\prod_k \int d\Delta\phi_k \Delta\phi_i \Delta\phi_j W(\phi \rightarrow \phi + \Delta\phi)}_{\langle \Delta\phi_i \Delta\phi_j \rangle} \\
 &= \lambda \sum_{ij} \frac{\partial}{\partial \phi_i} P(\phi) M_{ij} \mu_j + \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \phi_j} P(\phi) \langle \eta_i \eta_j \rangle. \tag{4.20}
 \end{aligned}$$

Hier ist W die Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand ϕ in einen benachbarten Zustand $\phi + \Delta\phi$. Im Gleichgewicht ist $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$ und die stationäre Lösung ist proportional zu $\exp(-\beta H)$. Aus der Fokker-Planck-Gleichung (4.20) erhält man für die stationäre Lösung

$$\sum_{ij} \frac{\partial}{\partial \phi_i} \exp(-\beta H) M_{ij} \mu_j = - \frac{1}{2} \sum_{ij} \frac{\partial^2}{\partial \phi_i \partial \phi_j} \exp(-\beta H) \langle \eta_i \eta_j \rangle. \tag{4.21}$$

Diese Gleichung sollte koeffizientenweise erfüllt sein, da das Rauschen räumlich nur durch den Mobilitätsparameter M korreliert ist:

$$\begin{aligned}
 \mu_j M_{ij} \exp(-\beta H) &= - \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \phi_j} \exp(-\beta H) \langle \eta_i \eta_j \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \beta \mu_j \exp(-\beta H) \langle \eta_i \eta_j \rangle - \frac{1}{2} \exp(-\beta H) \frac{\partial}{\partial \phi_j} \langle \eta_i \eta_j \rangle. \tag{4.22}
 \end{aligned}$$

Dies ist erfüllt, wenn

$$\langle \eta_i \eta_j \rangle = -2\beta M_{ij} \delta_{ij} \tag{4.23}$$

und

$$\frac{\partial}{\partial \phi_j} \langle \eta_i \eta_j \rangle = 0. \tag{4.24}$$

Für zwei- und dreidimensionale Systeme funktioniert die Rechnung analog.

Nun kennen wir das Fluktuations-Dissipations-Theorem für unser System. Im nächsten Abschnitt wollen wir uns überlegen, wie wir das Rauschen im vorliegenden Algorithmus implementieren. Dies ist insofern wichtig, weil der Algorithmus alle räumlichen und zeitlichen Größen diskret behandelt.

4.1.5. Implementierung des Rauschens

Wir wollen weißes Rauschen implementieren. Dazu wählen wir ein System mit einem Onsagerkoeffizienten, der "local coupling" beschreibt, d.h. $\Lambda_A(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = DN\phi_A(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$ und $\Lambda_B(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = DN\phi_B(\mathbf{r})\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$, wobei D die Diffusionskonstante einer Gaußschen Kette und N die Kettenlänge ist.

Die Differentialgleichung für die Dichten ist mit diesem Onsagerkoeffizienten

$$\frac{\partial \phi_A(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla [\Lambda_A(\mathbf{r}) \nabla \mu_A(\mathbf{r})] + \eta(\mathbf{r}) \quad (4.25)$$

und für $\phi_B(\mathbf{r}, t)$ gilt die entsprechende Gleichung. Das Fluktuations-Dissipations-Theorem lautet in diesem Fall

$$\langle \eta(\mathbf{r}, t) \eta(\mathbf{r}', t') \rangle = -2\beta \nabla [\Lambda_A(\mathbf{r}) \nabla'] \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \delta(t - t'). \quad (4.26)$$

Die beiden ∇ -Operatoren bewirken, dass durch das Rauschen im System nur Material von einem Ort \mathbf{r} zu einem anderen Ort \mathbf{r}' verschoben werden kann. Außerdem ist $\langle \eta(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$, daher muss das Verschieben von Material symmetrisch bezüglich der beiden Plätze sein, zwischen denen verschoben wird. Sei nun ξ_{ij} eine Zufallszahl, die im Zeitintervall dt mit der Wahrscheinlichkeit $p \left(\frac{\phi_i + \phi_j}{2} \right) dt$ den Wert $\pm \delta\phi$ annimmt und ansonsten 0 ist. Im Folgenden zeigen wir, dass diese Wahl des Rauschens das Fluktuations-Dissipations-Theorem erfüllt.

Sei $H = 0$. Dann ist die Änderung der Dichte am Platz i

$$\delta\phi_i = \frac{d\phi_i}{dt} = \sum_{j \in \text{NN}(i)} \xi_{ij} = \eta_i dt. \quad (4.27)$$

Somit wird

$$\begin{aligned} \langle \eta_i \eta_j \rangle &= \frac{1}{dt^2} \langle \sum_k \xi_{ik} \sum_l \xi_{jl} \rangle \\ \langle \xi_{ij} \xi_{ij} \rangle &= (\delta\phi)^2 \frac{p(\phi_i + \phi_j)}{2} dt \\ \langle \xi_{ij} \xi_{ik} \rangle &= 0 \text{ für } k \neq j. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Nun folgt für die Korrelationsfunktion

$$\begin{aligned} \langle \eta_i \eta_j \rangle &= \frac{1}{dt^2} (\delta\phi)^2 \frac{p}{2} \begin{cases} 4\phi_i + \sum_{k \in \text{NN}(i)} \phi_k & \text{für } i = j, \\ -\phi_i - \phi_j & \text{für } j \in \text{NN}(i) \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \\ &= \frac{p(\delta\phi)^2}{2dt} \left(\delta_{ij} (4\phi_i + \sum_{k \in \text{NN}(i)} \phi_k) - \sum_{k \in \text{NN}(i)} \phi_k \delta_{k\text{NN}(i)} (\phi_i + \phi_k) \right). \end{aligned} \quad (4.29)$$

Jetzt müssen wir noch überprüfen, dass das Fluktuations-Dissipations-Theorem erfüllt ist. Der Einfachheit halber gehen wir zu einem eindimensionalen System über, der zweidimensionale Fall bedeutet nur mehr Schreibarbeit und geht analog. Dann ist

$$\begin{aligned}
 \langle \eta_i \eta_j \rangle &= \frac{p(\delta\phi)^2}{2dt} [\delta_{i,j}(2\phi_i + \phi_{i-1} + \phi_{i+1}) - \delta_{i+1,j}(\phi_i + \phi_{i-1}) - \delta_{i-1,j} \\
 &= \frac{p(\delta\phi)^2}{2dt} [\phi_i(2\delta_{i,j} - \delta_{i+1,j} - \delta_{i-1,j}) + \phi_{i+1}(\delta_{i,j} - \delta_{i-1,j}) + \phi_{i-1}(\delta_{i,j} - \delta_{i+1,j})] \\
 &= \frac{p(\delta\phi)^2}{2dt} [2\phi_i(2\delta_{ij} - \delta_{i+1,j} - \delta_{i-1,j}) \\
 &\quad + (\phi_{i+1} - \phi_i)(\delta_{i,j} - \delta_{i-1,j}) + (\phi_i - \phi_{i-1})(\delta_{i+1,j} - \delta_{i,j})] \\
 &= \frac{p(\delta\phi)^2}{dt} (dx)^2 [\phi \nabla^2 \delta(x_i - x_j) + \nabla \phi \nabla \delta(x_i - x_j)].
 \end{aligned} \tag{4.30}$$

Dies ist das Fluktuations-Dissipations-Theorem, das wir im vorigen Abschnitt für unser System hergeleitet haben. Also kann das Rauschen auf dem Gitter wie oben beschrieben implementiert werden.

4.1.6. System

Nun haben wir alle theoretischen Mittel, um die Dynamik von Diblockcopolymeren mit Hilfe der dynamischen selbstkonsistenten Feldtheorie zu beschreiben. Wir wollen jetzt noch kurz das System beschreiben, das untersucht werden soll:

Wir untersuchen zweidimensionale Systeme mit einer symmetrischen Diblockcopolymer-schmelze ($f = 0.5$). Die Temperatur ist so gewählt, dass im Bulk eine lamellare Struktur auftritt, $\chi N = 20$. Die Kompressibilität des Systems ist $\kappa N = 50$. Wir wollen einen Film untersuchen, bei dem eine Wand neutral ist und die andere Wand drei Streifen aufweist. Die Streifen sollen eine Periode L besitzen und abwechselnd A- und B-Monomere anziehen. Der Film hat die Dicke $D_z = 1.4a\sqrt{N}$. Da wir reflektierende Randbedingungen und damit ein spiegelsymmetrisches System implementieren (siehe Kapitel 2), müssen wir den doppelten Film mit $D_z = 2.8a\sqrt{N}$ und zwei gleichen Wänden untersuchen. Wir erwarten, dass die lamellare Struktur senkrecht zu den Wänden ausgerichtet ist und ebenfalls die Periode L besitzt, sofern diese nicht weit entfernt von der bevorzugten Lamellenperiode ist.

Durch die Wandaffinität wird in den ersten Schritten der Entmischung A- bzw. B-Material an die Wände gezogen. Die Ordnung in der Filmmitte geschieht langsamer. Da sich an den Wänden recht schnell A- bzw. B-Monomere an den entsprechenden Stellen der Wand sammeln, erwarten wir, dass sich in der Mitte zunächst ein Muster wie auf einem Schachbrett ausbildet. In den Bereichen, in denen die Wand A-Monomere anzieht, werden diese aus der Mitte des Films an den Rand geschoben, deshalb entstehen in der Filmmitte Bereiche, in denen die B-Monomere überwiegen. Langreichweitige Ordnung wie die Lamellen am Ende haben, kann sich so schnell nicht im System ausbreiten. In den ersten Zeitschritten kann man das System sehr gut durch spinodale Entmischung beschreiben. Nachdem sich ein Schachbrettmuster ausgebildet hat, erwarten wir, dass sich daraus langsam Lamellen bilden, sofern L mit der lamellaren Periode ähnlich ist. Falls dies nicht der Fall ist, kann es auch passieren, dass das System in diesem Zustand bleibt und sich gar nicht weiter ordnet.

Die Wände des Systems haben eine Wandaffinität von $\lambda N = 0.2$ bzw. $\lambda N = -0.2$ und die Reichweite der Wechselwirkung mit der Wand ist durch $R_W = 0.15a\sqrt{N}$ gegeben. Insgesamt ist also

$$\lambda(x, z)N = \begin{cases} \frac{3}{\sqrt{2\pi}R_W} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{z^2}{R_W^2}\right) & \text{für } x < \frac{D_x}{6}, \frac{D_x}{3} \leq x < \frac{D_x}{2}, \frac{2}{3}D_x \leq x < \frac{5}{6}D_x \\ -\frac{3}{\sqrt{2\pi}R_W} \exp\left(-\frac{1}{2}\frac{z^2}{R_W^2}\right) & \text{für } \frac{D_x}{6} \leq x < \frac{D_x}{3}, \frac{D_x}{2} \leq x < \frac{2}{3}D_x, \frac{5}{6}D_x \leq x < D_x \end{cases} \quad (4.31)$$

Um das Ausmaß der Ordnung zu quantifizieren, definieren wir die Strukturfunktion

$$S(t) = \int d\mathbf{r} (\phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r}))h(x), \quad (4.32)$$

wobei $h(x) = 1$ für $\lambda(x, z) > 0$ und $h(x) = -1$ für $\lambda(x, z) < 0$.

Im zweidimensionalen System wählen wir eine Diskretisierung von $N_x = 16$ Stützstellen und $N_z = 24$ Stützstellen.

4.2. Ergebnisse für zweidimensionale Systeme

Wir wollen untersuchen, wie sich der Ordnungsvorgang des Systems verändert, wenn wir alle Parameter konstant lassen und nur die Periode der Streifen variieren. Wir erwarten, dass das System besser ordnet, je näher die Periode des Streifenmusters an der optimalen Periode der Lamellen liegt. Die optimale Periode der Lamellen beträgt $L_{opti} = 1.643a\sqrt{N}$. Die folgenden Ergebnisse sind alle mit einem local-coupling-Onsagerkoeffizienten berechnet. Wir stellen in den Abbildungen immer das doppelte System dar. FÄ $\frac{1}{4}$ r die Filme mit einer neutralen Wand muss man die Hälfte der dargestellten Filme betrachten.

4.2.1. Entmischung für kleine Zeiten

Wenn wir von einem ungeordneten Gemisch starten, lassen sich die frühen Zustände der Ordnung durch spinodale Entmischung beschreiben. In den ersten Zeitschritten werden die beiden Monomerarten an der Wand zu den Bereichen mit entsprechender Affinität hingezogen. Erst wenn sich einiges Material an den Wänden gesammelt hat, beginnt das System auch in der Filmmitte zu ordnen. Je dünner die Streifen sind, desto schneller und besser kann dieser erste Ordnungsprozess stattfinden. Für große Streifen muss im Vergleich zu kleineren Streifen mehr Material verschoben werden. Dies geschieht bei den Streifen von außen nach innen. In Abbildung 4.1 ist das Konzentrationsprofil der A-Monomere entlang der Wand bei $x = 0$ zu sehen. Man sieht, dass bei kleinen Streifen sehr schnell eine große Ordnung ausgebildet wird, während bei großen Streifen noch Material vom Äußeren eines Streifens zum Inneren wandern muss. In der Abbildung ist $t = 0.015\tau$.

In Abbildung 4.2 sieht man die Zeitentwicklung der Strukturfunktion $S(t)$ für frühe Zeiten. Auch hier erkennt man, dass das System für kleine Perioden L schneller ordnet als für größere Perioden.

Random Phase Approximation

Zum Vergleich wurde die Konzentrationsentwicklung der frühen Zeitschritte mit Hilfe der Random Phase Approximation berechnet [5]. Leibler entwickelt und analysiert in seiner

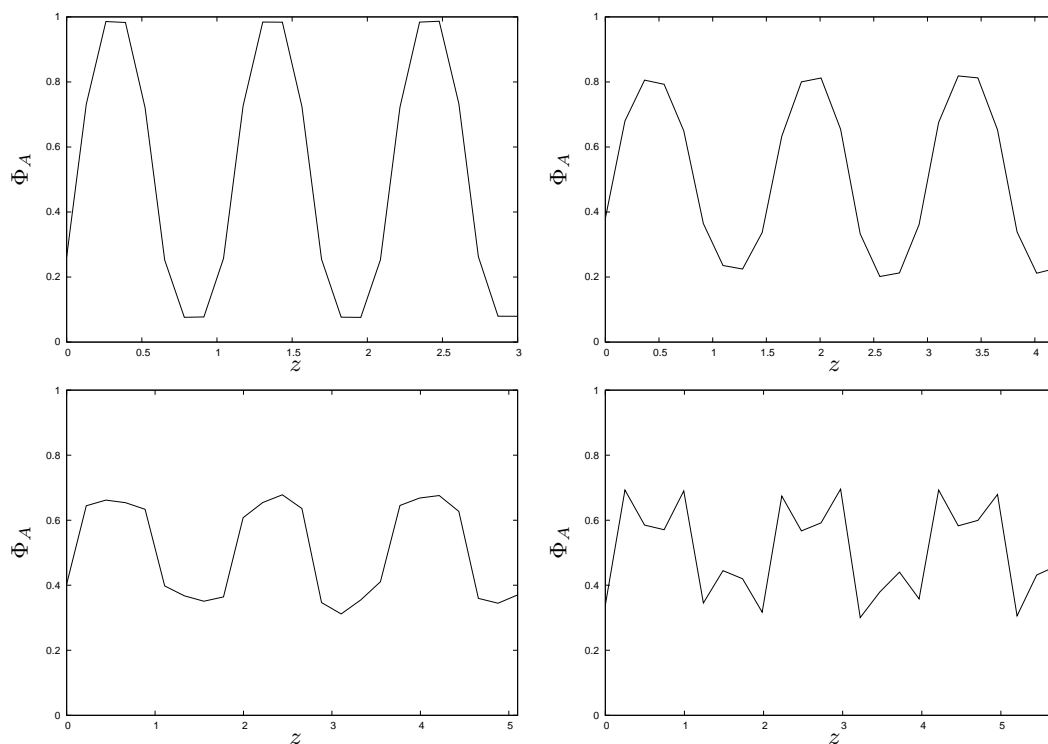


Abbildung 4.1.: Konzentrationsprofil der A-Monomere an der Wand bei $x = 0$ und $t = 0.015\tau$ für $L = 1.0a\sqrt{N}$, $L = 1.4a\sqrt{N}$, $L = 1.7a\sqrt{N}$ und $L = 1.9a\sqrt{N}$. Für die kleine Periode ordnet das System schnell, bei $L = 1.9a\sqrt{N}$ ordnet das System an der Wand viel langsamer, weil mehr Material verschoben werden muss. Außerdem ist die Konzentration am Rand der Lamelle höher als in der Mitte, weil erst Material von außen nach innen verschoben werden muss.

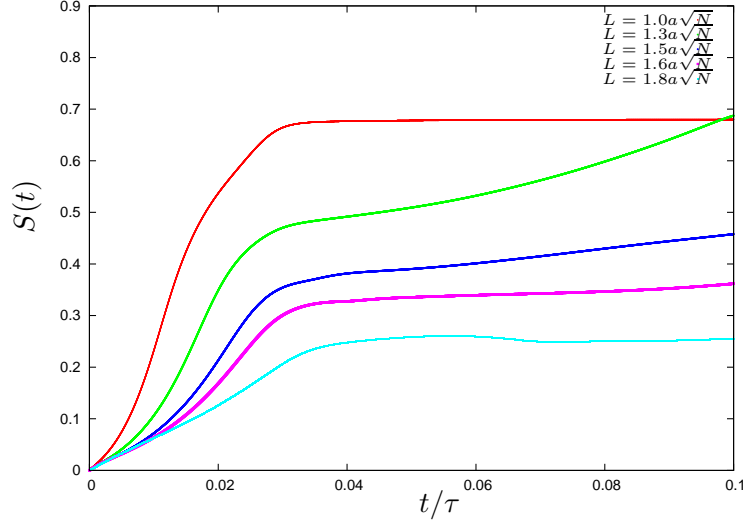


Abbildung 4.2.: Entwicklung der Strukturfunktion für frühe Zeiten für $L = 1.0a\sqrt{N}$, $L = 1.3a\sqrt{N}$, $L = 1.5a\sqrt{N}$, $L = 1.6a\sqrt{N}$ und $L = 1.8a\sqrt{N}$. Diese ersten Ordnungsschritte entsprechen spinodaler Entmischung. Filme mit kleinerer Periode ordnen deutlich schneller, weil weniger Material verschoben werden muss.

Arbeit die Mean-Field-Theorie eines Gemischs von Blockcopolymeren in der Nähe des kritischen Punktes. Im symmetrischen Fall nimmt die freie Energie die Form

$$\frac{H_{Leibler}}{nk_B T} = \frac{1}{2V} \int \frac{d^3 \mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left(\Gamma_2(\mathbf{q}) \Phi(\mathbf{q}) \Phi(-\mathbf{q}) + \frac{\Gamma_4}{4!V} \int d^3 \mathbf{r} [\Phi(\mathbf{r})]^4 \right) \quad (4.33)$$

an, wobei Terme höherer Ordnung vernachlässigt wurden, da ihre Effekte nahe dem Übergang zur ungeordneten Phase unbedeutend sind. $\Phi(\mathbf{r})$ ist die mittlere Abweichung von der homogenen Verteilung der A- und B-Monomere, $\Phi(\mathbf{r}) = \langle (1-f)\phi_A(\mathbf{r}) + f\phi_B(\mathbf{r}) \rangle$, und ist nahe des kritischen Punktes klein. Für größere Zeiten, wenn das System bereits besser entmischt ist, ist $\Phi(\mathbf{r})$ größer und somit können die Terme höherer Ordnung nicht vernachlässigt werden. Der quadratische Koeffizient

$$\Gamma_2(\mathbf{q}) \equiv S^{-1}(\mathbf{q}) = S_0^{-1}(\mathbf{q}) - 2\chi \quad (4.34)$$

ist der inverse Strukturfaktor der RPA. Der ideale ($\chi = 0$) inverse Strukturfaktor S_0^{-1} kann nahe seinem Minimum genähert werden durch

$$S_0^{-1}(\mathbf{q}) \simeq \frac{1}{N} (20.99 + 0.1481(x - x_0)^2) \quad (4.35)$$

$$x = \frac{a^2 N \mathbf{q}^2}{6}.$$

Wir müssen bei dieser Näherung nur noch die Wechselwirkung der Polymere mit der Wand berücksichtigen. Dies tun wir, indem wir die Diffusionsgleichung im Fourierraum mit den Fourierkomponenten des Wandpotentials H_{Wand} multiplizieren. So erhalten wir

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{q})}{\partial t} = -\frac{1}{2} \mathbf{q}^2 S_0^{-1}(\mathbf{q}) H_{Wand}(\mathbf{q}) \frac{x + \exp(-x) - 1}{x^2} \phi(\mathbf{q}). \quad (4.36)$$

In Abbildung 4.3 sieht man die mit dieser Näherung bestimmten Konzentrationsprofile für drei Filme unterschiedlicher Dicke. Man sieht hier qualitativ dasselbe Verhalten wie in den DSCFT-Rechnungen. Der Einfachheit halber wurde hier ein Film mit einem Streifen berechnet.

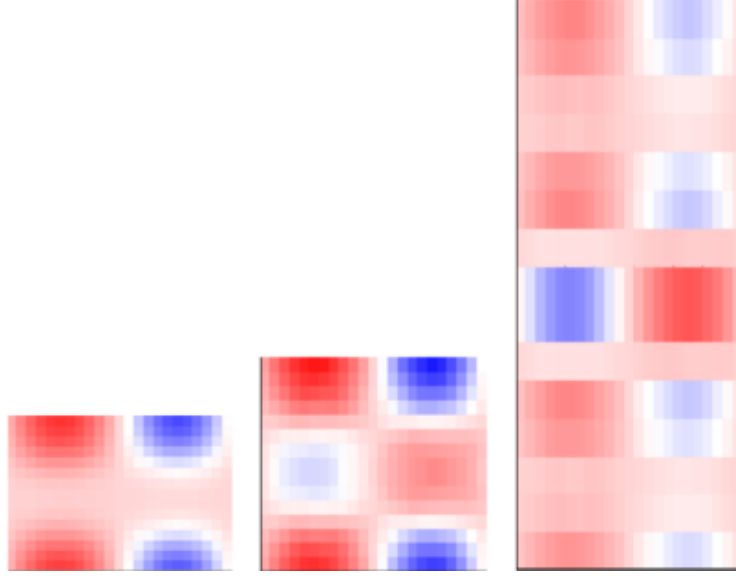


Abbildung 4.3.: Konzentrationsprofile, die durch die RPA-Näherung bestimmt wurden, für drei Filme der Dicke $D = 1.0a\sqrt{N}$, $D = 1.5a\sqrt{N}$ und $D = 4a\sqrt{N}$. Man sieht ähnliches Verhalten wie bei den ersten Zeitschritten aus den DSCFT-Rechnungen. Rot bedeutet eine hohe Konzentration von A-Monomeren und blau eine hohe Konzentration von B-Monomeren. In den weißen Bereich sind A- und B-Konzentration etwa gleich.

4.2.2. Ergebnisse für größere Zeiten

Das System ordnet für Perioden $0.8a\sqrt{N} \leq L \leq 1.75a\sqrt{N}$, auch wenn die Lamellen dann eine andere Periode besitzen als ihre bevorzugte. Je näher die Periode der Streifen an der bevorzugten Periode liegt, desto größer sind die Konzentrationsunterschiede der A- und B-reichen Phasen. In Abbildung 4.4 sind die Konzentrationsprofile der A-Monomere als Funktion der Ortsvariablen z für ein konstantes (beliebiges) x dargestellt.

Für $1.8a\sqrt{N} \leq L \leq 1.95a\sqrt{N}$ werden zwar noch Lamellen ausgebildet, diese sind allerdings nicht mehr gerade, sondern unduliert, siehe Abbildung 4.5. Für $L > 1.95a\sqrt{N}$ ist die Periode des Streifenmusters zu weit entfernt von der optimalen Periode der Lamellen. Das System bildet keine lamellare Struktur mehr aus, vielmehr werden Lamellen an den Wänden ausgebildet und das restliche Material energetisch günstiger in der Mitte verteilt (siehe Abbildung 4.6).

Wir wollen uns nun die Strukturentwicklung für einige Werte von L anschauen. Zunächst soll der Ordnungsprozess für ein System untersucht werden, bei dem die Periode L etwa dem optimalen Lamellenabstand des Systems entspricht. Wir wählen hier $L = 1.6a\sqrt{N}$. In Abbildung 4.7 ist das Konzentrationsprofil der A-Monomere für einige Zeiten dargestellt

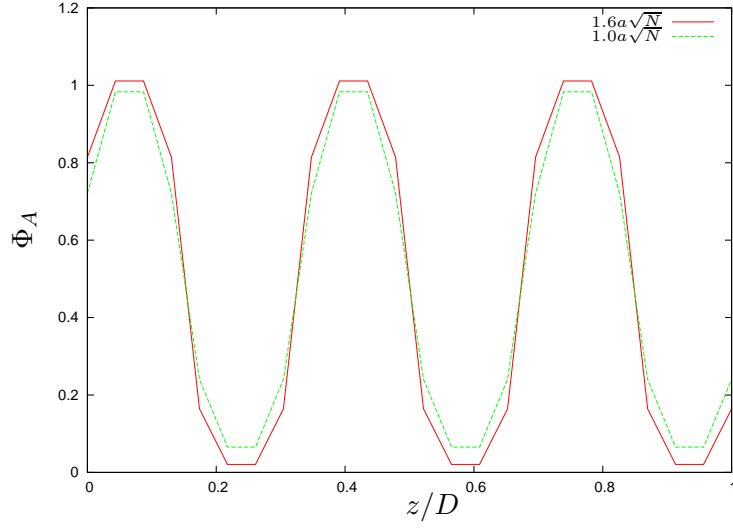


Abbildung 4.4.: Konzentrationsprofil der A-Monomere an der Wand bei einem konstanten x für ein System im Gleichgewicht. Hier sind $L = 1.0a\sqrt{N}$ und $L = 1.6a\sqrt{N}$. Man sieht, dass die Konzentrationsunterschiede für das nahezu optimale $L = 1.6a\sqrt{N}$ größer sind.

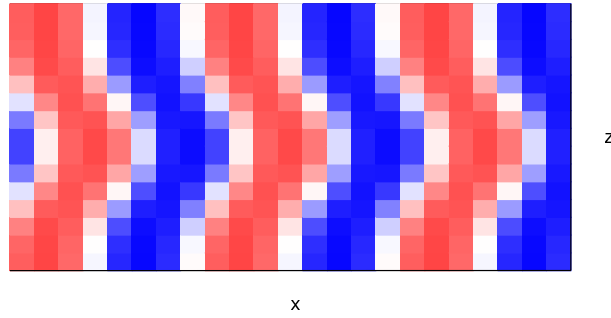


Abbildung 4.5.: Konzentrationsprofil im Gleichgewicht für einen Film mit $L = 1.9a\sqrt{N}$. Es werden zwar noch Lamellen ausgebildet, diese sind aber geneigt. Hier bedeutet rot eine hohe Konzentration an A-Monomeren und blau eine hohe Konzentration an B-Monomeren. In weißen Bereichen sind A- und B-Konzentration ungefähr gleich.

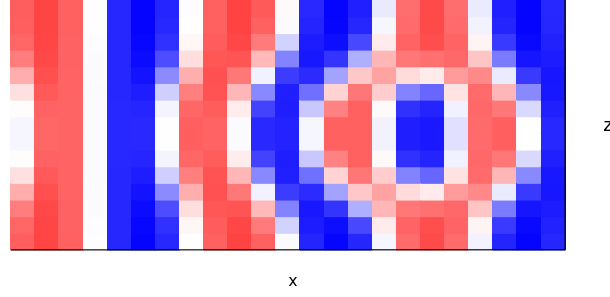


Abbildung 4.6.: Konzentrationsprofil im Gleichgewicht für einen Film mit $L = 2.0a\sqrt{N}$. Die Periode für Lamellen ist hier zu groß, deshalb bevorzugt das System diese Morphologie. Rot bedeutet eine hohe Konzentration an A-Monomeren und blau eine hohe Konzentration an B-Monomeren. In weißen Bereichen sind A- und B-Konzentration ungefähr gleich.

und man kann erkennen, auf welchem Weg das System zu seinem Gleichgewichtszustand gelangt. In Abbildung 4.8 ist die Strukturfunktion für diesen Ordnungsprozess dargestellt. Man sieht, dass das System zunächst für $0 \leq t \leq 0.032\tau$ A- und B-Monomere an die Wände zieht, es entsteht ein Muster ähnlich einem Schachbrett. Bei $t = 0.032\tau$ sind die Wände bereits mit den favorisierten Monomerarten bedeckt und es gilt $\phi_A \approx 1.1$ in den A-Bereichen der Streifen und $\phi_B \approx 1.1$ in den B-Bereichen. In der Filmmitte sind die Konzentrationen nicht so hoch. Für $0.032\tau \leq t \leq 0.1\tau$ hat das System einen Streifen, der sich in der Mitte teilt, also wie ein "O" aussieht, einen Streifen, bei dem nur die Wände benetzt sind, während in der Filmmitte B-Material überwiegt, und einen Streifen mit einer ausgeprägten "Beule" in der Filmmitte (siehe zum Beispiel $t = 0.04\tau$ in Abbildung 4.7). Im langen Bereich für $0.1\tau \leq t \leq 0.44\tau$ sind zwei der drei Streifen in der Mitte wie ein "X" verbunden und trennen sich langsam, der dritte Streifen formt weiterhin ein "O", das mit der Zeit kleiner wird (siehe zum Beispiel $t = 0.15\tau$ in Abbildung 4.7). Für $t \geq 0.44\tau$ ist das "O" verschwunden und das System hat drei Streifen, die geneigt sind und sich noch strecken. Ab $t = 0.8\tau$ sind die drei Streifen gerade und die Konzentrationsunterschiede verändern sich nur noch wenig. Das System ist schließlich für $t > \tau$ im Gleichgewicht.

Für ein kleineres System mit $L = 1.3a\sqrt{N}$, das schneller ordnet als das System mit $L = 1.6a\sqrt{N}$, schauen wir uns die Entwicklung des Konzentrationsprofils der A-Monomere und die Strukturfunktion $S(t)$ in den Abbildungen 4.9 und 4.11 an. Für $0 \leq t \leq 0.029\tau$ werden zunächst A- und B-Monomere an die Streifen am Rand angezogen, während in der Mitte ein schachbrettähnliches Muster ausgebildet wird. Für $0.029\tau \leq t \leq 0.1\tau$ bilden zwei Streifen ein "X" in der Mitte und der dritte Streifen ein "O". Für $0.1\tau \leq t \leq 0.33\tau$ hat das System bereits drei Streifen, die für $t \geq 0.33\tau$ gerade sind. Das System ist bei $t \approx 0.5\tau$ im Gleichgewicht.

Für ein größeres System mit $L = 2.0a\sqrt{N}$, das nicht mehr in Streifen ordnet, sind Konzentrationsprofil der A-Monomere und Strukturfunktion $S(t)$ in den Abbildungen 4.10 und 4.12 dargestellt. Der Bereich spinodaler Entmischung liegt in diesem Fall bei $0 \leq t \leq 0.032\tau$, wobei die Entmischung hier wesentlich weniger deutlich geschieht als für kleinere Systeme. Der Verlauf des Konzentrationsprofils für $t > 0.032\tau$ ist nicht mehr so einfach wie für die kleineren Systeme, deshalb sei hier auf die Abbildung 4.10 verwiesen. Für $0.12\tau \leq t \leq 0.24\tau$ hat das System eine Lamelle, die in der Mitte schmaler wird, sowie eine

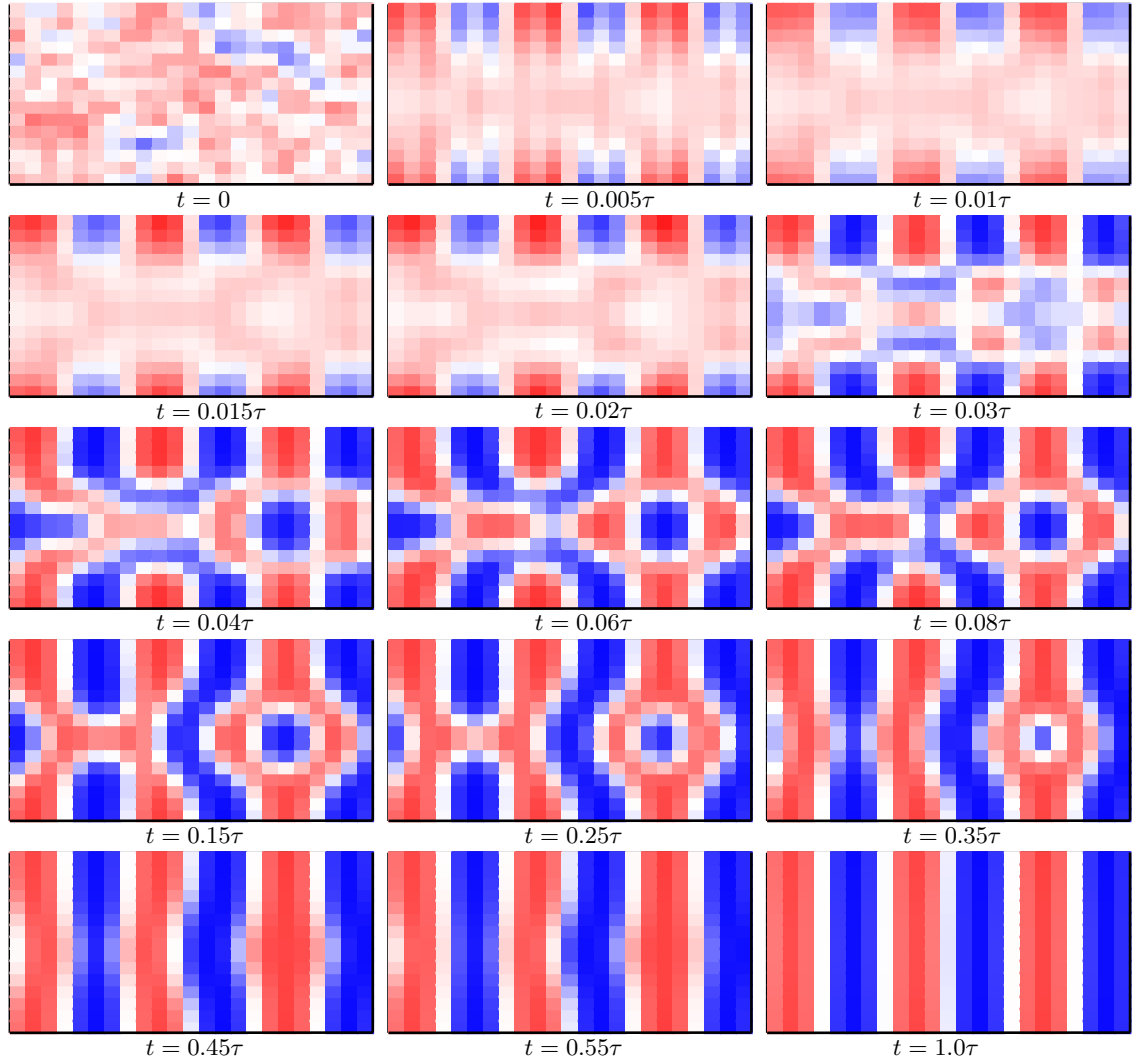


Abbildung 4.7.: Konzentrationsprofil der A-Monomere zu verschiedenen Zeitpunkten für ein System mit $L = 1.6a\sqrt{N}$.

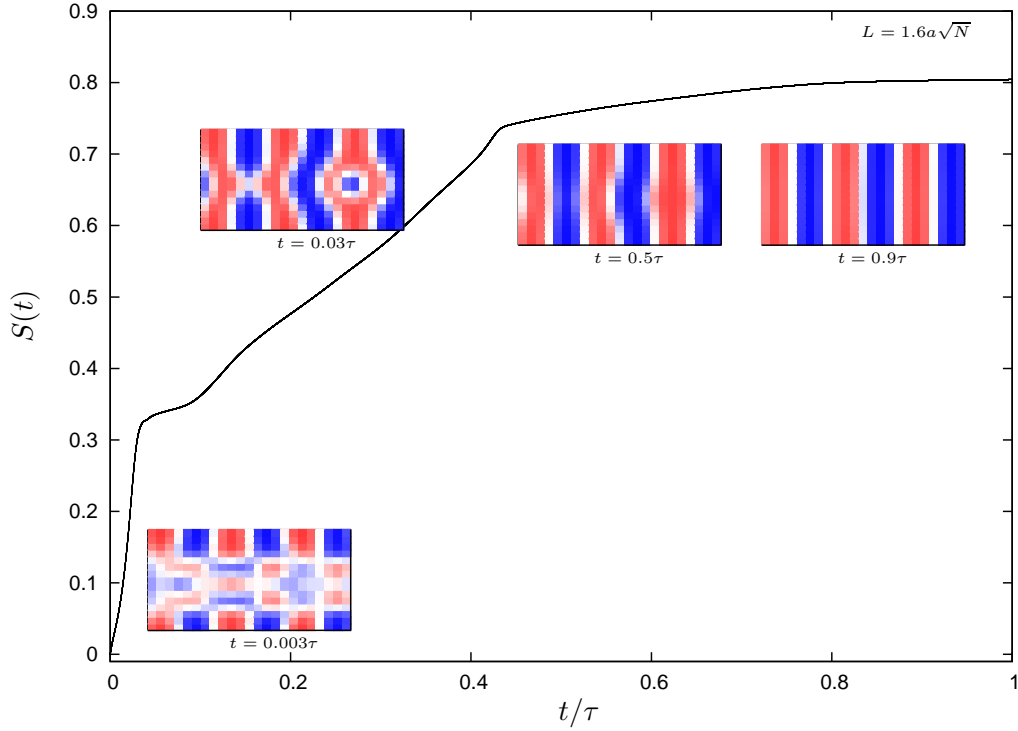


Abbildung 4.8.: Strukturfunktion $S(t)$ für ein System mit $L = 1.6a\sqrt{N}$.

Lamelle, die in der Mitte ein "O" formt, und einen Teil, der noch an das Schachbrettmuster erinnert (die mittlere Lamelle ist nicht durchgehend, dafür gibt es in der Mitte abwechselnd A- und B-reiche Bereiche). Für $t > 0.24\tau$ ist das System bei seiner Endstruktur angelangt: eine durchgehende, in der Mitte schmaler werdende Lamelle, eine geneigte Lamelle und eine Lamelle mit "O" in der Mitte. Für $t > 2.15\tau$ ist das System schließlich im Gleichgewicht.

Wir haben also gesehen, dass alle Systeme die Streifen an der Wand mit den bevorzugten Monomeren benetzen. Das liegt daran, dass die kurzreichweitige Wandwechselwirkung in einer kleinen Umgebung der Wand dafür sorgt, dass sich die entsprechenden Monomere zur Wand bewegen. Dieser Prozess ist im Vergleich zu dem anschließenden Ordnungsprozess sehr schnell. Je dünner die Streifen an der Wand sind, desto kürzer sind die Wege, die die Monomere zurücklegen müssen, um die Wand zu bedecken, deshalb ist dieser Prozess bei kleiner Periode schneller als bei größerer. Bei steigender Periode muss immer mehr Material verschoben werden, um diese erste Struktur auszubilden. Das hat zur Folge, dass das Ordnen länger dauert und dass sich kurzzeitig in der Mitte des Streifens weniger bevorzugte Monomere befinden als am Rand und sich diese erst in die Mitte bewegen müssen. Nach diesem ersten Ordnungsprozess bildet das System ausgehend vom Muster an der Wand drei durchgehende Lamellen aus, falls die Energie für das Anordnen in einer nicht optimalen Periode kleiner ist als der Energiegewinn durch die Benetzung der Wand. Für sehr große Perioden ist dies nicht der Fall, dann bildet sich in der Mitte des Films eine andere Struktur aus. Für sehr kleine Streifenperioden ist es fast immer günstiger, tatsächlich gerade oder fast gerade Lamellen auszubilden. Dann muss das System lediglich weniger Material für eine Lamelle verwenden als es optimalerweise im Bulk der Fall wäre.

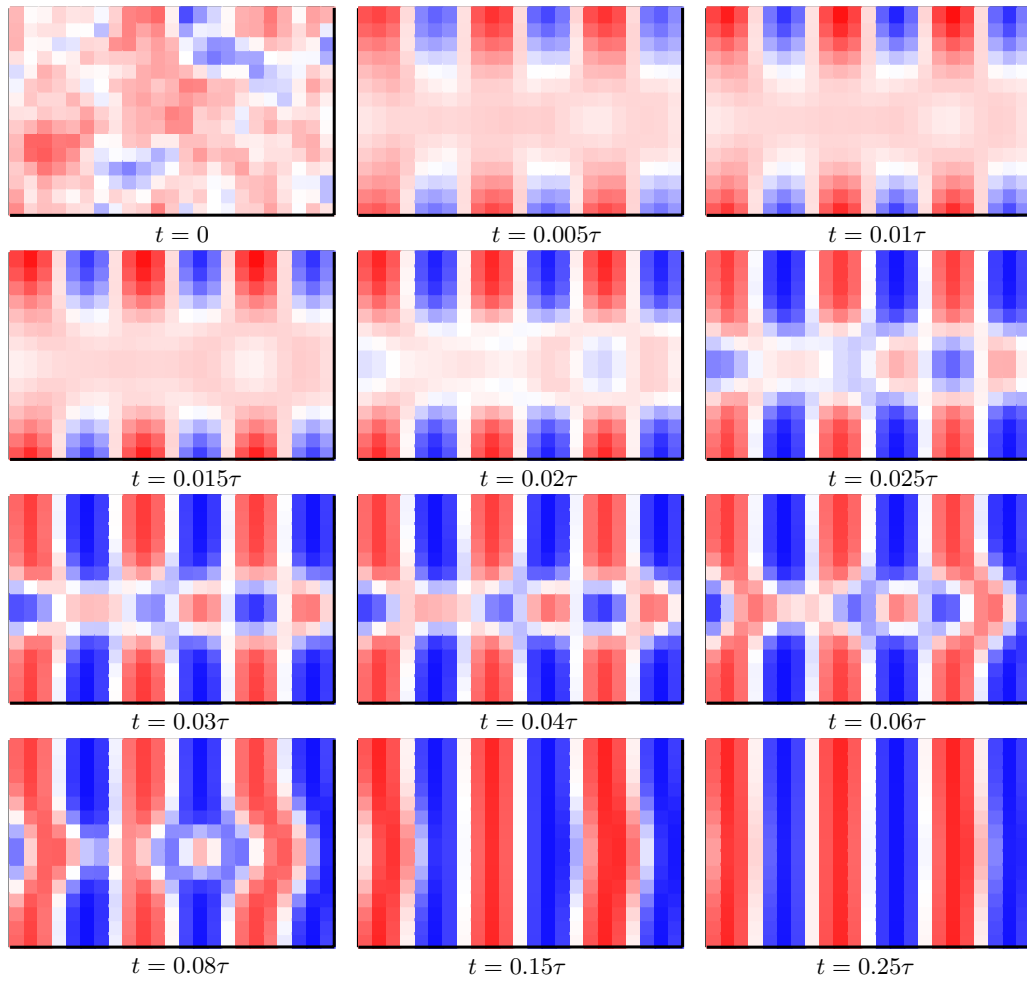


Abbildung 4.9.: Konzentrationsprofil der A-Monomere zu verschiedenen Zeitpunkten für ein System mit $L = 1.3a\sqrt{N}$.

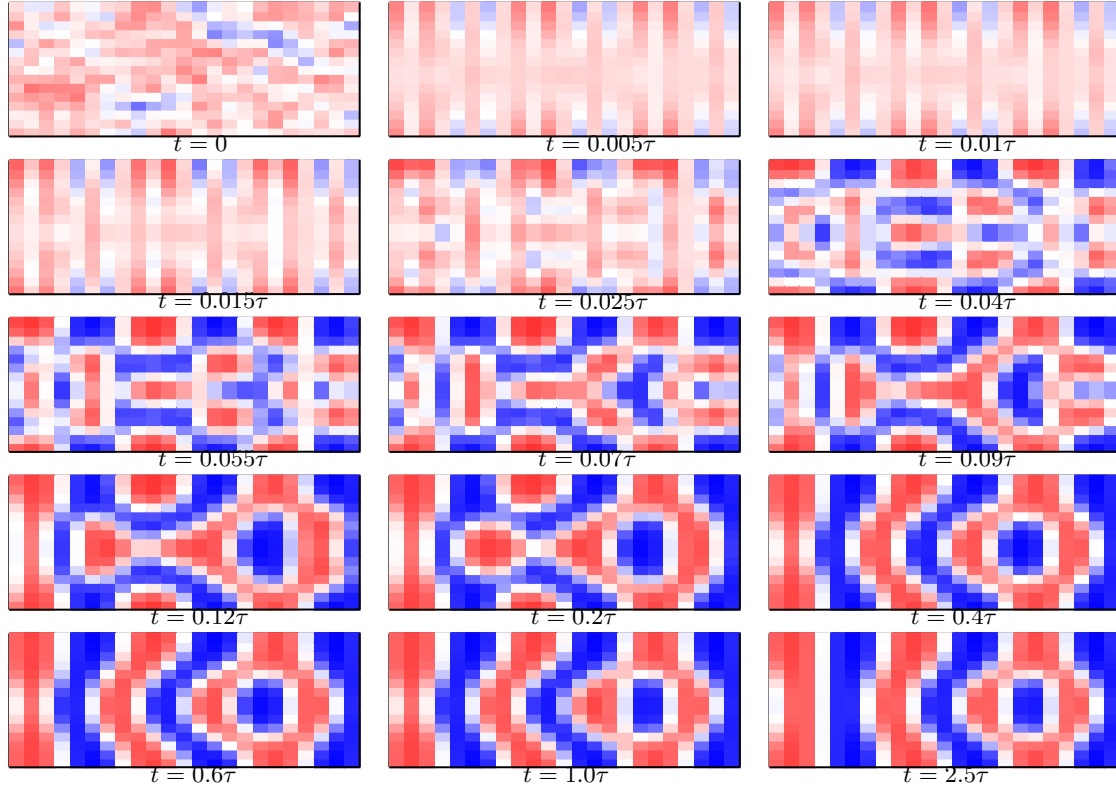


Abbildung 4.10.: Konzentrationsprofil der A-Monomere zu verschiedenen Zeitpunkten für ein System mit $L = 2.0a\sqrt{N}$.

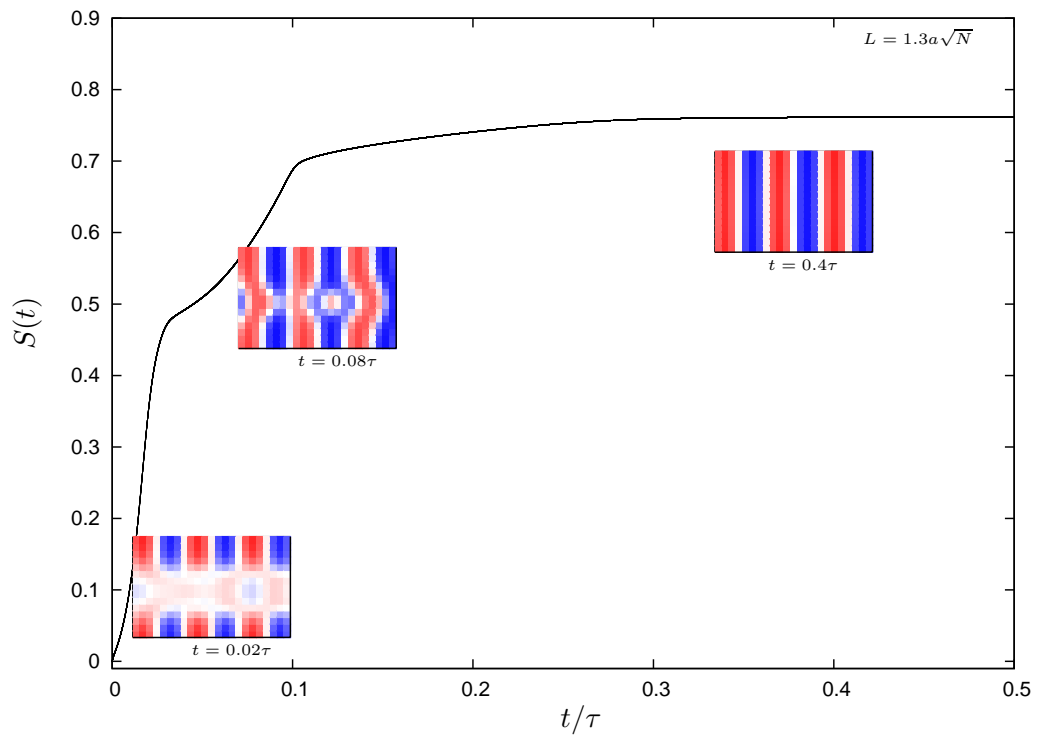


Abbildung 4.11.: Strukturfunktion $S(t)$ für ein System mit $L = 1.3a\sqrt{N}$.

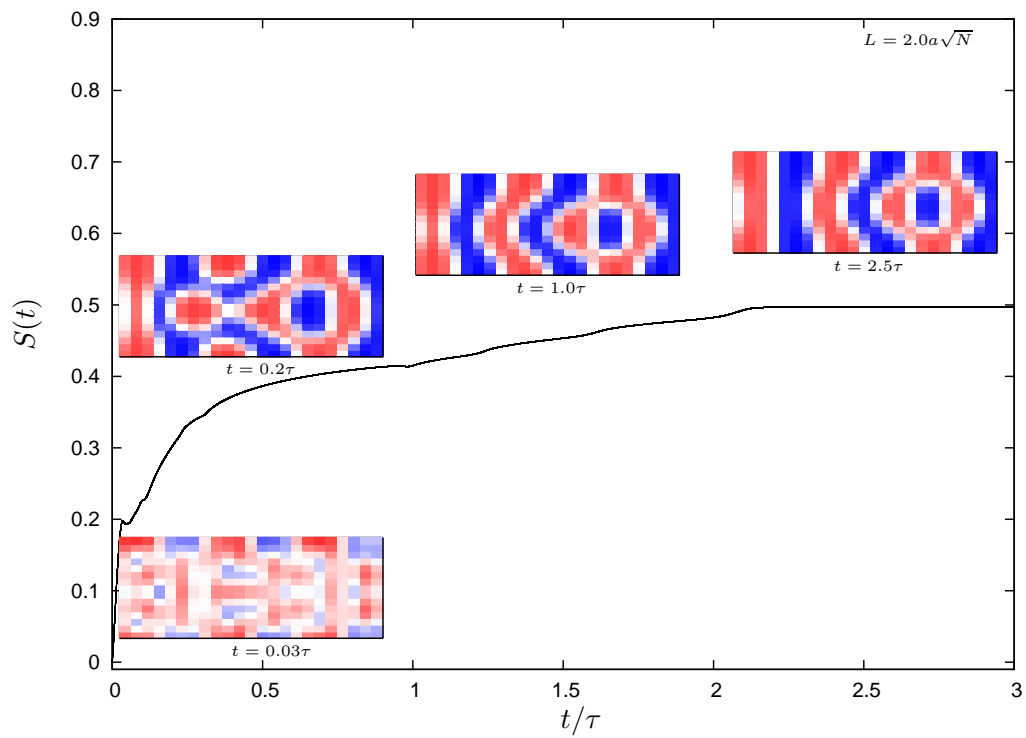


Abbildung 4.12.: Strukturfunktion $S(t)$ für ein System mit $L = 2.0a\sqrt{N}$.

Die Ketten, die auf diese Weise eine Lamelle formen, sind dann stärker verknäuelte als in der Schmelze. Im Gegensatz dazu ist es bei sehr großen Perioden ab einem Abstand von $L = 1.75a\sqrt{N}$ energetisch günstiger, in der Mitte eine andere Struktur zu formen. Das führt zwar zu einer größeren Kontaktfläche zwischen A- und B-Monomeren, aber die Ketten müssen sich nicht extrem strecken. Denn je breiter die Lamelle wird, desto stärker müssen sich die Ketten strecken und dies wird ab einer bestimmten Streckung energetisch ungünstig. Bei steigender Periode bilden sich deshalb zunächst geneigte Lamellen aus, so dass die Dicke der Lamellen in der Filmmitte kleiner ist und sich die Ketten nicht so stark strecken müssen. Bei sehr hohen Perioden bricht die lamellare Struktur komplett auf und es bilden sich in der Mitte des Systems "O"- und "X"-förmige Strukturen aus.

Mit unseren Untersuchungen können wir aufgrund der Rechendauer nur zweidimensionale Systeme untersuchen. Bei dreidimensionalen Systemen haben die Lamellen noch die Möglichkeit, ihre bevorzugte Lamellendicke in einigem Abstand zur Wand auszubilden, indem sie sich verdrehen. Diese Freiheit ist durch die Einschränkung auf zwei Dimensionen nicht gegeben. Wir erwarten aber, dass dies in den Bereichen der Periode L geschieht, in denen wir im zweidimensionalen Fall geneigte Lamellen erhalten.

Nun wollen wir uns noch zusammenfassend die Entwicklung der Strukturfunktion für verschiedene Werte von L und außerdem die Entwicklung der freien Energie anschauen. In Abbildung 4.13 sieht man die gesamte Entwicklung der Strukturfunktion für $1.0a\sqrt{N} \leq L \leq 2.0a\sqrt{N}$. Außerdem ist für diesen Bereich die Entwicklung der freien Energie $F(t)$ in der Abbildung 4.14 dargestellt. Je kleiner die Systeme sind, desto weniger Material muss verschoben werden und desto früher wird daher der maximale Wert der Strukturfunktion erreicht. Bei $L = 1.6a\sqrt{N}$ ist die Periode sehr nahe an der optimalen Lamellendicke, deshalb ordnet das System am besten. Das heißt, dass die Lamellen sehr scharf ausgebildet werden und die Konzentrationen in der Mitte der Lamellen sehr hoch sind. Das liegt daran, dass die optimale Anzahl an Polymerketten eine Lamelle formt und sich die Ketten optimal strecken können, so dass die Grenzen sehr scharf sein können. Bei allen Perioden ist der erste Ordnungsprozess, bei dem nur in unmittelbarer Nähe der Wand die bevorzugten Monomere angezogen werden, etwa gleich schnell. Der Unterschied in der Ordnungszeit kommt eindeutig von der Ordnung der Zwischenstrukturen, die unterschiedlich ablaufen kann. Bei allen Strukturen, die am Ende reine Lamellen ausbilden, bilden sich zunächst Lamellen aus, die ungleich groß sind. Dann dauert es sehr lange, bis alle drei Lamellen dasselbe Konzentrationsprofil besitzen, weil das Verschieben von Material von einer Lamelle in die benachbarte sehr langsam ist. Die Energieverläufe ähneln sich ebenfalls in der Struktur. Das System gewinnt zunächst viel Energie durch die Benetzung der Wände mit der bevorzugten Monomerart. In diesen frühen Zeiten ist der Betrag des Gradienten der freien Energie sehr groß. Danach ist der Betrag des Gradienten wesentlich kleiner und das System ordnet langsamer. Für $L = 1.0a\sqrt{N}$ ist die Energie am Ende aufgrund der nicht optimalen Periode wesentlich höher als nahe bei den optimalen Werten.

Zum Abschluss wollen wir uns noch anschauen, wie lange es bei Systemen, die Lamellen bzw. geneigte Lamellen ausbilden, bis zur vollständigen Ordnung dauert. In der Abbildung 4.15 sind diese Zeiten als Funktion der Periode L gezeigt. Man sieht, dass die Ordnungszeit exponentiell mit der vorgegebenen Periode ansteigt. Darunter, in Abbildung 4.16 sieht man den Wert der Strukturfunktion am Ende des Ordnungsprozesses. Man sieht hier schön, dass die Strukturfunktion für $L = 1.6a\sqrt{N}$ den größten Wert annimmt, da diese Periode am nächsten an der bevorzugten Lamellendicke des Systems liegt. In diesem Fall haben die

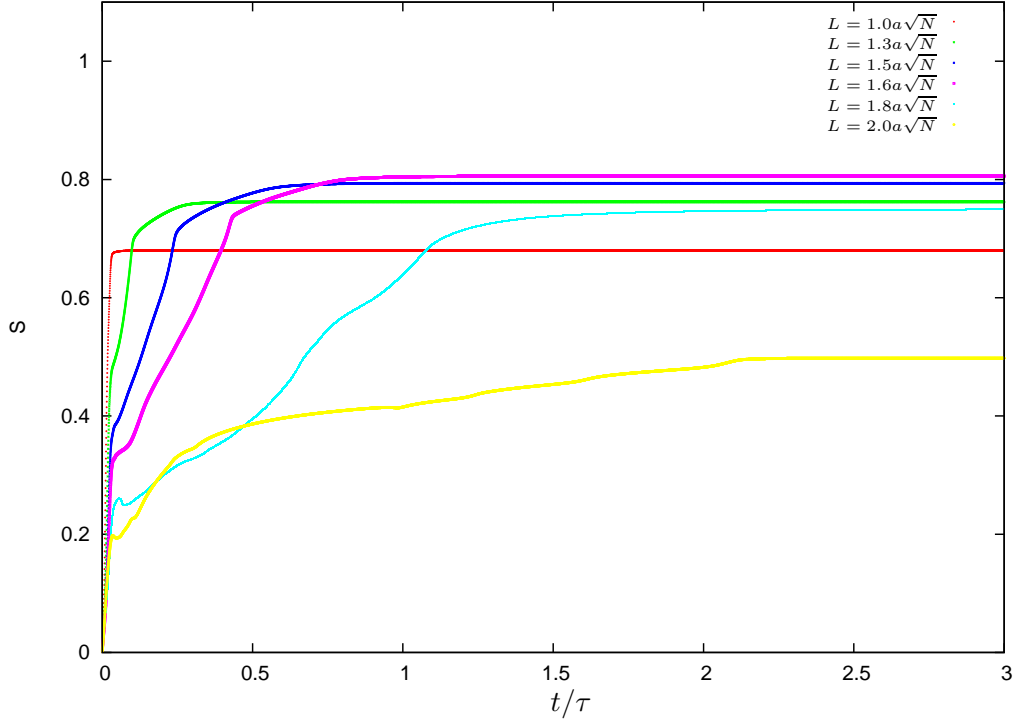


Abbildung 4.13.: Strukturfunktionen $S(t)$ für Systeme mit $1.0a\sqrt{N} \leq L \leq 2.0a\sqrt{N}$. Hier sind vorrangig zwei Effekte erkennbar: Je größer die Periode L , desto langsamer ordnet das System, da dann mehr Material bewegt werden muss. Je näher L an der optimalen Periode liegt, desto besser ordnet das System, das heißt, die Strukturfunktion nimmt ihren maximalen Wert an und die freie Energie ist am Ende des Ordnungsprozesses minimal. Außerdem sieht man, dass der erste Ordnungsprozess, bei dem zunächst nur Material an den Wänden verschoben wird, sehr schnell ist und der Betrag des Gradienten der freien Energie hier sehr groß ist. Die meiste Zeit benötigt das System, um vom anfangs geformten Muster mit kurzen Streifen an der Wand und einer "X"-, "O"-, oder schachbrettartigen Struktur in der Filmmitte zur Struktur mit drei Streifen zu gelangen. Sind die drei Streifen ausgebildet, dauert es noch einige Zeit, bis diese gleich groß und gerade sind, weil es sehr lange dauert, wenn Material von einer Lamelle in die benachbarte verschoben werden muss.

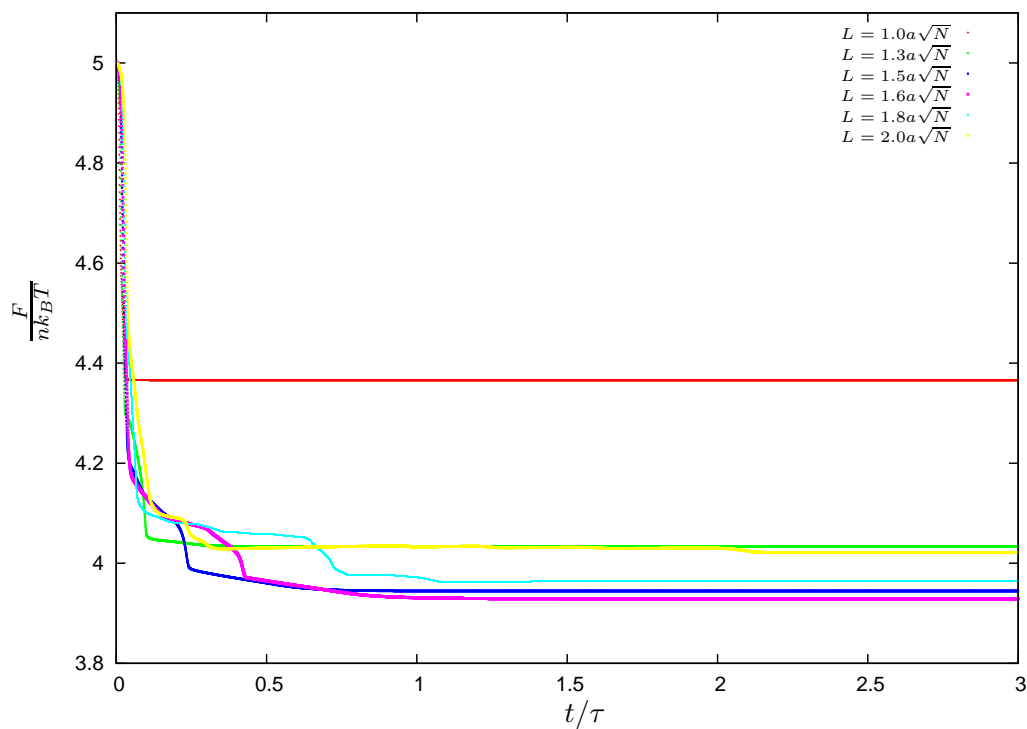


Abbildung 4.14.: Energieentwicklung $F(t)$ für Systeme mit $1.0a\sqrt{N} \leq L \leq 2.0a\sqrt{N}$. Beim schnellen ersten Ordnungsprozess ist der Gradient der freien Energie betragsmäßig sehr groß. Danach wird die freie Energie viel langsamer kleiner. Je näher die Periode L an der bevorzugten Lamellendicke liegt, desto niedriger ist die freie Energie am Ende.

Ketten in der Lamelle (fast) die optimale Streckung und die Grenzen der Lamellen sind relativ scharf, weil sich die Mittelpunkte der Ketten im zweidimensionalen System auf einer Linie anordnen können. Weicht die Periode von der optimalen Lamellendicke ab, so müssen die Ketten stärker bzw. weniger stark gestreckt werden und die Grenzen der Lamelle "schmieren" etwas aus. Außerdem ist die Konzentration in der Mitte der Lamelle weniger hoch (bei der optimalen Periode ist die Konzentration in der Lamellenmitte nahe 1 bzw. 0). Daher hat der Wert der Strukturfunktion im Gleichgewicht bei der optimalen Periode ein Maximum. Für die Energien gilt dasselbe: Die niedrigste Energie hat das System, wenn die Periode nahe der optimalen Periode ist. In Abbildung 4.17 sieht man die freie Energie in Abhängigkeit der Periode L aufgetragen. Solche Kurven kennen wir aus der Statik: Trägt man die freie Energie als Funktion der Periode der Morphologie auf, so findet man auch einen solchen parabelförmigen Verlauf. Ebenso verhält sich die freie Energie als Funktion der Filmdicke in den Statikuntersuchungen aus den vorangegangenen zwei Kapiteln.

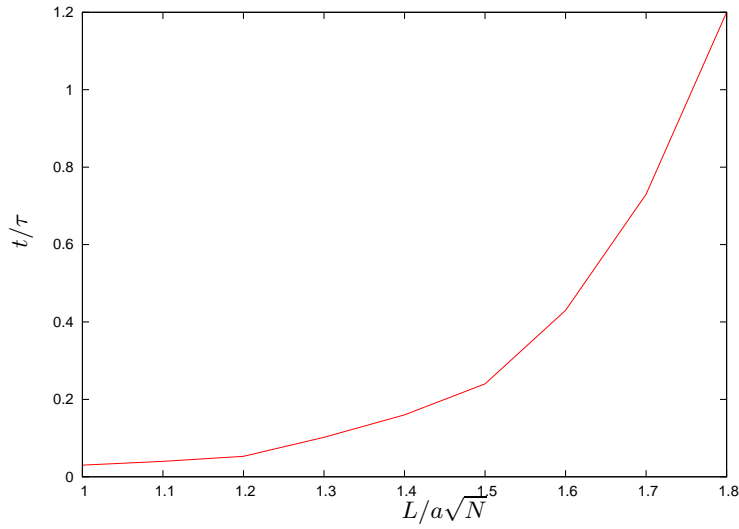


Abbildung 4.15.: Zeitpunkt, an dem das System im Gleichgewicht ist, für Systeme mit $1.0a\sqrt{N} \leq L \leq 1.8a\sqrt{N}$. Die Zeit für den Ordnungsprozess steigt exponentiell mit der Periode L an.

4.3. Zusammenfassung

In diesem Kapitel haben wir die Dynamik von symmetrischen Diblockcopolymeren mit Hilfe von dynamischer selbstkonsistenter Feldtheorie untersucht. Wir haben ein kompressibles Diblockcopolymergemisch in einem dünnen Film untersucht, der an einer Wand ein Streifenmuster aufweist, das abwechselnd A- und B-Monomere anzieht. Mit einer derartigen Wand kann man einem lamellaren Blockcopolymersystem eine Periode L aufzwingen und außerdem erreichen, dass das System über einen weiten Bereich defektfrei ordnet. Wir haben untersucht, was geschieht, wenn die Periode der Streifen an der Wand nicht mit der optimalen Lamellendicke der Blockcopolymere im Bulk übereinstimmt. Da die DSCFT-Rechnungen numerisch aufwändig sind, haben wir unsere Untersuchungen auf zweidimensionale Systeme beschränkt, da die meisten lamellaren Strukturen in eine Raumrichtung

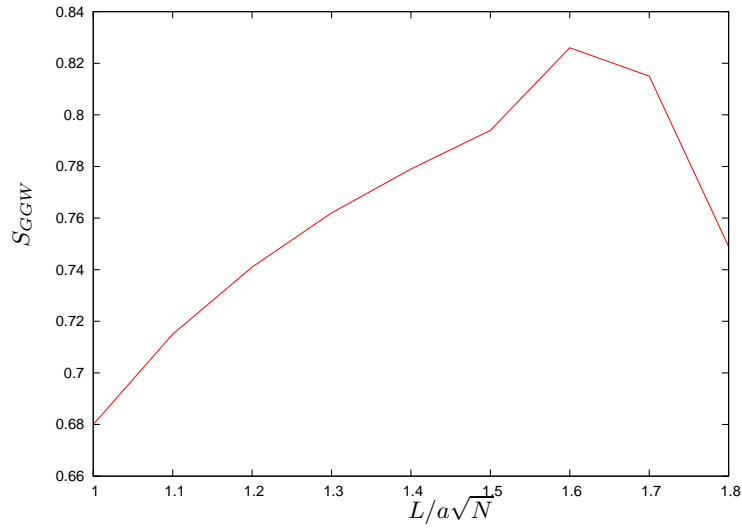


Abbildung 4.16.: Wert der Strukturfunktion für Systeme im Gleichgewicht mit $1.0a\sqrt{N} \leq L \leq 2.0a\sqrt{N}$. Je näher die Periode an der optimalen Periode ist, desto besser ordnet das System. Das heißt, dass die Lamellen schärfere Grenzen haben und die Konzentration in der Filmmitte über einen maximalen Bereich den Wert 1 bzw. 0 annimmt.

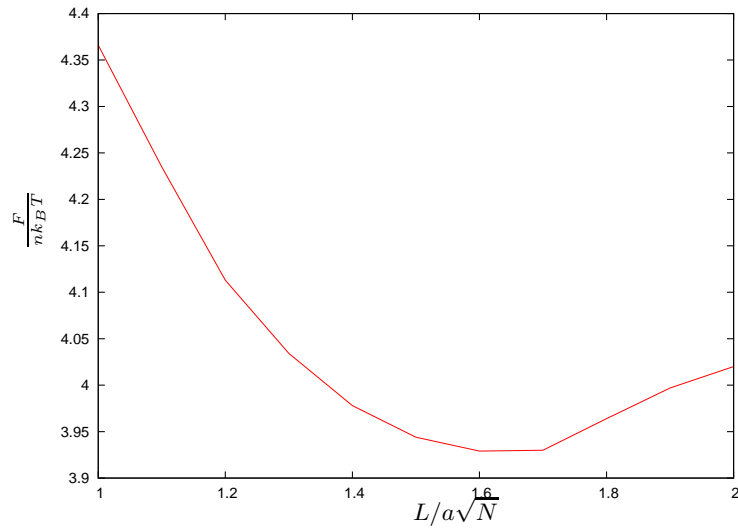


Abbildung 4.17.: Energie im Gleichgewicht für Systeme mit $1.0a\sqrt{N} \leq L \leq 2.0a\sqrt{N}$. Für die optimale Periode ist die freie Energie minimal. Dieser parabelähnliche Verlauf erinnert an die Kurven aus der Statik: trägt man freie Energie als Funktion der Periode auf, so sieht der Verlauf ähnlich aus, der einzige Unterschied ist in diesem Fall der Beitrag der Wandwechselwirkung zur freien Energie.

translationsinvariant sind.

Wir konnten den Ordnungsprozess in zwei Bereiche unterteilen: Zuerst zieht die kurzreichweitige Wandwechselwirkung die bevorzugten Monomere aus der Umgebung an, so dass sich in kurzem Abstand zur Wand ein Streifenmuster ausbildet. Das restliche Material in der Filmmitte hat noch keine Ordnung. Da allerdings A- bzw. B-Monomere an den entsprechenden Stellen im Film aus der Mitte zum Rand wandern, entsteht eine Art Schachbrettmuster. Dort, wo an der Wand viele A-Monomere sind, gibt es tendenziell mehr B-Monomere in einem Bereich Richtung Filmmitte und umgekehrt. Die Polymere, die sich sehr weit von den Wänden entfernt befinden, bleiben zunächst ungeordnet. Diesen ersten Ordnungsprozess kann man durch die Random Phase Approximation für ein homogenes Polymergemisch beschreiben. Dabei wird die freie Energie nahe des Phasenübergangs zur ungeordneten Phase in Potenzen des Ordnungsparameters, der die Abweichung der Konzentration von der homogenen Mischung misst, entwickelt. Mit dieser Methode können wir die Konzentrationsprofile der frühen Entmischung reproduzieren.

Nach diesem ersten sehr schnellen Ordnungsprozess muss das System eine langreichweitige Ordnung herstellen. Dieser Prozess dauert wesentlich länger. In den meisten Fällen wächst die Dicke der Lamellen an der Wand an, während sich gleichzeitig in der Filmmitte lamellenähnliche Strukturen ausbilden. Diese sind meistens "X-" oder "O"-förmig, das heißt, entweder kreuzen sich zwei Lamellen oder eine Lamelle spaltet sich in der Mitte kreisförmig zu einem "O" auf. Ist die Periode zu weit von der optimalen Periode entfernt, können auch kompliziertere Strukturen auftreten. Aus diesem Zwischenzustand muss das System nun zur Gleichgewichtsstruktur gelangen. Dazu ist es nötig, Material über Lamellengrenzen hinaus zu transportieren, daher ist dieser Prozess langsam. Sind schließlich drei durchgehende Lamellen geformt, so müssen diese noch gerade und gleich breit werden. Für Systeme, bei denen die Periode größer ist als die optimale Periode von $L = 1.643a\sqrt{N}$, kann es energetisch günstiger sein, dass sich die Lamellen neigen. Für sehr große Perioden formt das System keine Lamellen mehr.

Für die Ordnungszeiten haben wir beobachtet, dass diese kleiner sind, je kleiner das System ist. Dies ist nicht verwunderlich, da in einem kleineren System weniger Material verschoben werden muss und das Ordnen somit schneller geht. Vergleichen wir die geformte Struktur mit perfekten Lamellen (d.h. Streifen mit Konzentration 1 und 0 abwechselnd), so sehen wir, dass der Film mit der optimalen Periode auch am besten ordnet. Dies kann man damit erklären, dass sich die Ketten in diesem Fall optimal strecken können. Dieser Effekt ist auch bei der freien Energie erkennbar, die für die optimale Periode minimal ist.

5. Blockcopolymere im elektrischen Feld - Single Chain in Mean Field

In diesem Kapitel soll der Einfluss von starken elektrischen Feldern auf Diblockcopolymer-schmelzen mit Hilfe von Single-Chain-in-Mean-Field (SCMF) Simulationen untersucht werden. Mithilfe von SCMF-Simulationen können wir sowohl die Dynamik als auch die Gleichgewichtsmorphologien untersuchen. Wir wollen uns in diesem Kapitel auf die Gleichgewichtsstrukturen konzentrieren. Das elektrische Feld wird zwischen zwei Platten angelegt, zwischen denen sich die Diblockcopolymer-schmelze befindet. Die Auswirkung von solchen Begrenzungen auf die Morphologie wurde ja bereits untersucht. In der Regel ist es günstig, dass sich lamellare und zylindrische Strukturen in dünnen Filmen entlang der Oberfläche ausrichten. Möchte man dagegen ein senkrecht zu den Wänden stehendes Muster erzeugen, muss man den Effekt der Oberfläche unterdrücken. Dies kann man mit starken elektrischen Feldern tun: Da die beiden Monomersorten in der Diblockcopolymerkette unterschiedliche Dielektrizitätskonstanten besitzen können, können diese unterschiedlich polarisiert werden. Daher kann es energetisch günstig sein, Strukturen entlang des elektrischen Feldes auszurichten. In den ersten Arbeiten von Amundson *et al.* [60, 61, 62] wurde gezeigt, dass elektrische Felder sehr effizient die Orientierung von Lamellen beeinflussen können. Dielektrische Grenzflächen sind in der Richtung senkrecht zum elektrischen Feld energetisch ungünstig [60, 61, 62, 63]. In einem dünnen Film von Blockcopolymeren konkurrieren die langreichweitigen Effekte des elektrischen Feldes mit der kurzreichweitigen Wandwechselwirkung. Ganz ohne elektrisches Feld ordnen Lamellen parallel zur Oberfläche, wenn die Filmdicke nicht zu weit von der bevorzugten Lamellendicke des Systems entfernt ist. Führt man nun ein elektrisches Potential hoch, so erfolgt ein Phasenübergang erster Ordnung zu senkrecht zu der Oberfläche und parallel zum elektrischen Feld angeordneten Lamellen [64, 65, 66, 67]. Die kritische Stärke des elektrischen Feldes hängt von der Stärke der Wandwechselwirkung, der Filmdicke und der dielektrischen Konstanten der A- und B-Monomere ab. Es wurden auch gemischte Zwischenzustände gefunden mit parallelen Lamellen nahe der Grenzfläche und senkrechten Lamellen in der Filmmitte [67]. Solche Zwischenzustände konnte auch Matsen in seinen Arbeiten mit selbstkonsistenter Feldtheorie finden [68]. Außerdem ergaben seine Berechnungen, dass lamellare Strukturen in starken elektrischen Feldern, die senkrecht zu den Lamellen ausgerichtet sind, aufbrechen. Auch für Zylinder kann man zeigen, dass diese sich parallel zum elektrischen Feld ausrichten [69, 70]

Wir wollen in diesem Kapitel starke elektrische Felder in die SCMF-Simulationen einarbeiten. Da es numerisch sehr aufwändig ist, die Maxwellgleichung zur Bestimmung des elektrischen Potentials zu lösen, ist es sinnvoll, diesen Schritt möglichst selten zu vollziehen. In den SCMF-Simulationen müssen wir das elektrische Feld nicht in jedem Schritt aktualisieren, daher kann diese Methode numerisch effizienter sein als die selbstkonsistente Feldtheorie. Wir wollen zunächst die Methode der Single-Chain-in-Mean-Field-Simulationen beschreiben und anschließend darauf eingehen, wie man das elektrische Feld einbindet.

Dabei kann man nahe des kritischen Punktes zur Entmischung eine genäherte Lösung der Maxwellgleichung verwenden, bei der man die Energie in Potenzen der Abweichungen der A- und B-Konzentrationen von der mittleren Konzentration entwickelt und nach dem linearen Term abbricht.

5.1. Single-Chain-in-Mean-Field (SCMF)

SCMF Simulationen sind eine Kombination aus Mean-Field-Theorie und teilchenbasierten Methoden [71, 19]. Bei dieser Methode werden die numerischen Vorteile von selbstkonsistenter Feldtheorie ausgenutzt, aber trotzdem Fluktuationen berücksichtigt. Wir untersuchen ein Ensemble von unabhängigen Polymerketten in fluktuierenden, realen externen Feldern. Diese externen Felder sind eine Näherung der instantanen Wechselwirkung eines Moleküls mit seiner Umgebung, und sie werden regelmäßig aus der räumlich inhomogenen Verteilung des Dichteprofiles neu berechnet. Die expliziten molekularen Konformationen der Moleküle werden durch Monte-Carlo (MC) Simulationen zeitlich entwickelt. Während der kurzen Zeit der MC-Simulation zwischen Feldaktualisierungen sind die Ketten ungekoppelt und können sich unabhängig in den angelegten äußeren Feldern bewegen. Diese Unabhängigkeit erlaubt eine effiziente Simulation auf parallelisierten Computern. Korrelationen zwischen Molekülen werden durch die regelmäßige Neuberechnung der Felder aus dem Konzentrationsprofil berücksichtigt. Im Grenzfall, dass die äußeren Felder genau der Dichteverteilung folgen, wird diese Methode exakt. Die äußeren Felder werden nur genähert, da sie für eine kleine Anzahl von Monte-Carlo-Schritten konstant gehalten und erst danach neu berechnet werden.

5.1.1. Kompressible Diblockcopolymerschmelzen

Wir betrachten im Folgenden ein einfaches Modell für eine AB Diblockcopolymerschmelze mit n Polymerketten in einem Volumen V bei einer Temperatur T . Wir wollen zunächst die SCMF-Gleichungen für eine Blockcopolymerschmelze herleiten und Wandwechselwirkungen und elektrisches Feld später einfügen. Die Zustandssumme im kanonischen Ensemble ist gegeben durch

$$Z \propto \frac{1}{n!} \int \prod_{i=1}^n \mathcal{D}[\mathbf{r}_i(s)] \mathcal{P}_0[\mathbf{r}_i(s)] \exp \left(-\frac{\mathcal{H}_{nb}[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T} \right). \quad (5.1)$$

Der Vorfaktor berücksichtigt die Ununterscheidbarkeit der Ketten. Die Konformation jeder Kette wird durch den Vektor $\mathbf{r}_i(s)$ beschrieben, wobei i die Kette und s das Kettensegment bestimmt. Die Bindungswechselwirkung $\mathcal{H}_b[\mathbf{r}_i(s)]$ entlang einer Kette bestimmt die Wahrscheinlichkeitsverteilung für eine Kettenkonformation von nichtwechselwirkenden Segmenten in einer homogenen Umgebung,

$$\mathcal{P}_0[\mathbf{r}_i(s)] \propto \exp \left(-\frac{\mathcal{H}_b[\mathbf{r}_i(s)]}{k_B T} \right). \quad (5.2)$$

Die Wechselwirkung zwischen nicht verbundenen Segmenten wird durch ein Funktional für die freie Energie $\mathcal{H}_{nb}[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]$ beschrieben, das von den lokalen, normierten Dichten $\hat{\phi}_A$ und $\hat{\phi}_B$ der A- und B-Segmente abhängt. Wechselwirkungen zwischen verschiedenen

Segmenten können in der Regel in zwei Teile zerlegt werden [72]: die kurzreichweitige starke Abstoßung (excluded volume), die die lokale Struktur der Flüssigkeit bestimmt, und der langreichweitigere Anteil, der zur Mikrophasenseparation führt, weil sich Segmente unterschiedlichen Typs abstoßen. Wir wollen die freie Energie hier nicht aus den mikroskopischen Konfigurationen des zugrunde liegenden mikroskopischen Modells bestimmen, sondern eine einfachere Form wählen, die die Beobachtungen berücksichtigt, dass in einer dichten Flüssigkeit nur Fluktuationen mesoskopischer Größenordnung auftreten können (wegen der kurzreichweitigen Abstoßung) und dass Segmenten verschiedenen Typs sich lokal abstoßen. Daher ist

$$\frac{\mathcal{H}_{nb}[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T} = \frac{\rho_0}{N} \int_V d^3 \mathbf{r} \left(\frac{\kappa_0 N}{2} [\hat{\phi}_A + \hat{\phi}_B - 1]^2 - \frac{\chi_0 N}{4} [\hat{\phi}_A - \hat{\phi}_B]^2 \right). \quad (5.3)$$

κ_0 ist die inverse Kompressibilität des Gemischs und χ_0 beschreibt die Abstoßung der Segmente. $\rho_0 = \frac{nN}{V}$ ist die Dichte der Segmentanzahl.

Um dieses Problem numerisch behandeln zu können, ist es notwendig, die Kette in N Segmente zu diskretisieren. Die ersten $N_A = fN$ Elemente seien vom Monomertyp A, die restlichen $N_B = (1 - f)N$ Segmente vom Monomertyp B. Die Bindungswechselwirkung $\mathcal{H}_b[\mathbf{r}_i(s)]$ für eine diskretisierte Gaußsche Kette ist gegeben durch

$$\frac{\mathcal{H}_b[\mathbf{r}_i(s)]}{k_B T} = \sum_{s=1}^{N-1} \frac{3(N-1)}{2R_{E0}^2} (\mathbf{r}_i(s) - \mathbf{r}_i(s+1))^2, \quad (5.4)$$

wobei R_{E0} der mittlere quadratische End-zu-End Abstand einer Kette nichtwechselwirkender Segmente ist. Dies ist die diskrete Form des Edwards-Hamiltonians [73] für Gaußsche Polymere [73].

Das Volumen V wird ebenfalls diskretisiert und in ein kubisches Gitter mit $N_Z = \frac{V}{(\Delta L)^3}$ Zellen unterteilt, wobei ΔL die Länge der Zelle ist. Nun können wir die lokalen Dichten der A- und B-Segmente $\hat{\phi}_{A,m}$ und $\hat{\phi}_{B,m}$ in der m -ten Zelle mit dem Mittelpunkt \mathbf{c}_m durch die Segmentkoordinaten $\mathbf{r}_i(s)$ bestimmen

$$\hat{\phi}_{\alpha,m} = \frac{1}{(\Delta L)^3 \rho_0} \sum_{i=1}^n \sum_{s=1}^N \Pi(\mathbf{r}_i(s), \mathbf{c}_m) \gamma_{\alpha}(s), \quad (5.5)$$

wobei $\gamma_{\alpha}(s) = 1$, wenn das Segment s vom Typ α ist und $\gamma_{\alpha}(s) = 0$, wenn es vom anderen Typ ist. $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{c}_m)$ ist die charakteristische Funktion der Gitterzelle, das heißt $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{c}_m) = 1$, wenn $|\mathbf{r} - \mathbf{c}_m|_{x,y,z} \leq \frac{\Delta L}{2}$ für alle drei kartesischen Koordinaten x, y, z und $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{c}_m) = 0$ sonst.

Mit dieser räumlichen Diskretisierung können wir das Funktional für die freie Energie schreiben als

$$\frac{\mathcal{H}_{nb}[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T} = \frac{\rho_0 (\Delta L)^3}{N} \sum_{m=1}^{N_Z} \left(\frac{\kappa_0 N}{2} (\hat{\phi}_{A,m} + \hat{\phi}_{B,m} - 1)^2 - \frac{\chi_0 N}{4} (\hat{\phi}_{A,m} - \hat{\phi}_{B,m})^2 \right). \quad (5.6)$$

Aufgrund der Definition der Wechselwirkungen auf einem diskreten Gitter, sind diese anisotrop und nicht translationsvariant. In einer Zelle befinden sich in der Regel viele Segmente. Die Diskretisierung macht den numerischen Prozess der Berechnung der freien Energie

schnell: Der numerische Aufwand bei der Berechnung der Wechselwirkung eines Segments (nach dem Aktualisieren der Besetzung der Zelle) in der Zelle hängt nicht von der Segmentdichte in der Zelle ab.

Mit den Gleichungen (5.1), (5.2) zusammen mit (5.4)-(5.6) haben wir ein diskretisiertes Modell eines kompressiblen Diblockcopolymergemischs definiert, in dem die drei für die Mikrophasenseparation relevanten Wechselwirkungen berücksichtigt werden: die Konnektivität der Segmente einer Kette, "excluded volume" Wechselwirkungen der Segmente und die Abstoßung zwischen unterschiedlichen Segmenttypen. Im Gegensatz zur SCFT können in diesem Modell die "excluded volume" Effekte berücksichtigt werden. Die Stärke dieser drei Wechselwirkungen wird durch die drei Parameter R_{E0}^2 , $\kappa_0 N$ und $\chi_0 N$ beschrieben.

5.1.2. Unterschiede zur Mean-Field-Beschreibung

In der Mean-Field-Beschreibung des Modells würden die drei Parameter R_{E0}^2 , $\kappa_0 N$ und $\chi_0 N$ den Größen R_E^2 , κN und χN entsprechen, die wir bereits aus der selbstkonsistenten Theorie kennen: R_{E0}^2 wäre der mittlere quadratische End-zu-End-Abstand der Moleküle in einem räumlich homogenen System; κ_0 würde der inversen isothermen Kompressibilität κ_T entsprechen, $\kappa_T = \frac{1}{k_B T \kappa_0 \rho_0}$ und χ_0 würde der übliche Flory-Huggins-Parameter sein. Im Unterschied zur Mean-Field-Theorie werden im oben beschriebenen Modell kurzreichweitige Fluktuationen berücksichtigt. Die Stärke von Fluktuationseffekten wird durch den zusätzlichen Parameter \bar{N} beschrieben, $\bar{N} = \left(\frac{\rho_0 R_{E0}^3}{N} \right)^2$, der die Anzahl der benachbarten Moleküle angibt, mit denen ein Molekül wechselwirkt. Aufgrund der Diskretisierung können ebenfalls Abweichungen vom Mean-Field Verhalten vorkommen. Deshalb muss man sehr genau unterscheiden zwischen den Parametern R_{E0}^2 , $\kappa_0 N$ und $\chi_0 N$ des diskretisierten Modells und den Observablen des Mean-Field Modells. Eine Abbildung von einem Modell zum anderen ist möglich, indem man die R_E^2 und κ aus den Simulationsergebnissen abliest und den Flory-Huggins-Parameter χ anhand eines Systems, in dem langreichweitige Korrelationen vernachlässigbar werden, an das Mean-Field Modell fittet. Für viele Systeme (zum Beispiel die später untersuchten Diblockcopolymerschmelzen) ist allerdings der Unterschied der Parameter der beiden Modelle sehr gering (wenige Prozent).

5.2. SCMF-Simulationen

Wir wollen nun sehen, wie wir das oben beschriebene Modell in Computersimulationen verwenden können. Hierzu wird das Funktional der freien Energie aus Gl. (5.6) umgeschrieben als

$$\frac{\mathcal{F}[\hat{\phi}_A, \hat{\phi}_B]}{k_B T} = \frac{\rho_0 (\Delta L)^3}{2N} \sum_{m=1}^{N_Z} (\hat{w}_{A,m} \hat{\phi}_{A,m} + \hat{w}_{B,m} \hat{\phi}_{B,m}), \quad (5.7)$$

wobei

$$\frac{\hat{w}_{A,m}}{k_B T} = \kappa_0 N (\hat{\phi}_{A,m} + \hat{\phi}_{B,m} - 1) - \frac{\chi_0 N}{2} (\hat{\phi}_{A,m} - \hat{\phi}_{B,m}) \quad (5.8)$$

und $\hat{w}_{B,m}$ durch einen analogen Ausdruck gegeben ist. Das doppelte Auftreten jeder paarweisen Wechselwirkung wird durch den Vorfaktor $\frac{1}{2}$ berücksichtigt, Hüte/Dächer auf den Größen stehen für instantane mikroskopische Größen. Da $(\Delta L)^3 \rho_0 \hat{\phi}_{A,m}$ die Anzahl der A-Monomere in der Zelle m beschreibt, wird die instantane Wechselwirkung eines A-Segments

mit den anderen Segmenten der Zelle durch $\frac{\hat{w}_{A,m}}{N}$ beschrieben. Wenn man Fluktuationen vernachlässigt und Gleichung (5.8) mittelt, erhält man die Sattelpunktgleichungen für die Konzentrationen und Felder, die wir bereits aus der selbstkonsistenten Feldtheorie kennen. Im Gegensatz zur Mean-Field-Theorie werden in den SCMF-Simulationen keine gemittelten Felder verwendet, sondern die instantanen realen äußeren Felder w_A und w_B , die die instantanen Wechselwirkungen der Segmente mit ihrer fluktuierenden Umgebung beschreiben. Die Aktualisierung dieser äußeren Felder geschieht durch die instantane Dichteverteilung und führt daher Korrelationen zwischen den Molekülen in das System ein.

Trotzdem folgen die Felder in der SCMF-Simulation nicht exakt dem Dichteverlauf, weil dies zu viel Rechenzeit kosten würde. Sie werden für kurze Zeit konstant gehalten, während die Konzentrationen sich im Feld durch Monte-Carlo-Schritte ändern. Nach einer festen Anzahl von Monte-Carlo-Schritten werden die Felder gemäß Gleichung (5.8) schließlich aktualisiert. Da die Felder w_A und w_B nun nicht exakt die instantanen Wechselwirkungen beschreiben (die quasi-instantane Feldnäherung) weichen die Ergebnisse aus SCMF-Simulationen von denen der exakten Monte-Carlo-Simulationen (MC) ab. Es ist notwendig, die äußeren Felder sehr regelmäßig zu aktualisieren [74], denn die stochastische Entwicklung der Fluktuationen in den äußeren Feldern bestimmt die Dichtefluktuationen des Ensembles von Molekülen in einem räumlich homogenen System.

Während des Zeitintervalls, in dem die Felder nicht aktualisiert werden, wechselwirken die Ketten nicht miteinander. Die Simulation unabhängiger Moleküle in einem externen Feld kann sehr effizient auf parallelisierten Computern implementiert werden. Die Ketten werden gleichmäßig auf verschiedene Prozessoren verteilt und zwar ganz unabhängig von ihrer Lage im Volumen. Jeder Prozessor kennt das aktuelle Feld $w_{\alpha,m}$ und propagiert die explizite Konformation "seiner" Teilmenge des Ensembles für eine bestimmte Anzahl von MC-Schritten. Da die Bewegungen der Moleküle unabhängig sind, ist es überflüssig, dass die Prozessoren während des Vorgangs der MC-Schritte miteinander kommunizieren. Dieser Vorgang ist der zeitaufwändigste Teil des Programms und daher beschleunigt die Aufteilung auf viele Prozessoren die Simulation enorm. Man kann verschiedene Arten von MC-Schritten durchführen, darauf soll aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden. Die MC-Schritte werden anhand des Metropolis Kriteriums $p_{acc} = \min[1, \exp(-\Delta H_b - \Delta W)]$ akzeptiert oder verworfen, wobei ΔH_b der Unterschied in der Bindungswechselwirkung zwischen vorgeschlagener und alter Konfiguration ist und ΔW die Änderung der Wechselwirkung mit dem externen Feld (d.h., wenn man ein A-Segment von \mathbf{r} nach \mathbf{r}' bewegen möchte, dann ist $\Delta W = w_A(\mathbf{r}') - w_A(\mathbf{r})$). Nach einer kleinen Anzahl von MC-Schritten wird die Änderung der Dichten berechnet und die Ergebnisse von jedem Prozessor summiert. Damit können die neuen Dichten berechnet und die Felder gemäß Gleichung (5.8) aktualisiert werden. Anschließend wird ein neuer Zyklus von SCMF-Simulationen gestartet.

Im Grenzfall $\bar{N} \rightarrow \infty$ wird die Amplitude der Fluktuationen der instantanen Dichten unendlich klein. Ist das System dann in einem stationären Zustand, so verändern sich die Felder aus Gleichung (5.8) zeitlich nicht und die SCMF-Simulationen werden exakt. In diesem Grenzfall ist auch die molekulare Konformation im Gleichgewicht mit dem statischen externen Feld und erfüllt die Sattelpunktapproximationen aus der SCFT. Daher sind die Ergebnisse in diesem Fall für MC-Simulationen, SCFT und SCMF gleich.

5.3. Diblockcopolymere mit elektrischem Feld

Wir wollen im Folgenden einen Film von Diblockcopolymeren im starken elektrischen Feld untersuchen. Dazu wird eine konstante elektrische Spannung U_0 zwischen den Wänden (in z -Richtung) des Systems angelegt, so dass im Film ein elektrisches Feld $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ vorliegt. Zunächst müssen wir uns überlegen, wie die dielektrischen Eigenschaften der Polymerschmelze beschrieben werden können. Wir nehmen an, dass die Segmente einer Polymerkette kein festes Dipolmoment haben und die Polarisation der Moleküle daher nicht von ihrer Orientierung im Feld abhängt. Der einfachste Ansatz für die Dielektrizität ist ein linearer Zusammenhang

$$\epsilon(\mathbf{r}) = \epsilon_0(1 - \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r})) + \epsilon_A \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \epsilon_B \hat{\phi}_B(\mathbf{r}), \quad (5.9)$$

wobei ϵ_A und ϵ_B die Dielektrizitätskonstanten der A- und B-Segmente sind und ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante im Vakuum ist.

Das elektrische Feld erhält man aus einem elektrostatischen Potenzial ψ , so dass $\mathbf{E} = -\nabla\psi$. Das Potenzial genügt der Poissongleichung $\nabla(\epsilon(\mathbf{r})\nabla\psi(\mathbf{r})) = -\rho$, wobei ρ die Dichte der freien Ladungen ist. Die elektrische Flussdichte \mathbf{D} ist gegeben durch die lineare Relation $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ und ist die konjugierte Größe des elektrischen Feldes. Die Komponente von \mathbf{D} senkrecht zu einer Grenzfläche mit Regionen zweier dielektrischer Konstanten ϵ_A und ϵ_B ist stetig. Daher ist die senkrechte Komponente von \mathbf{E} unstetig. Dagegen ist die Komponente von \mathbf{E} parallel zur Grenzfläche stetig und die parallele Komponente von \mathbf{D} unstetig. In Systemen, in denen die Ladung auf den Kondensatorplatten gegeben ist, ist \mathbf{D} die natürliche Variable und \mathbf{E} eine Funktion von \mathbf{D} . Dann ist die elektrostatische Energie gegeben durch $F_{es} = \frac{1}{2} \int \frac{\mathbf{D}^2}{\epsilon} d^3r$. Umgekehrt ist \mathbf{E} die natürliche Variable in Systemen, in denen das Potenzial auf den begrenzenden Kondensatorplatten gegeben ist, und \mathbf{D} ist eine Funktion von \mathbf{E} . Die elektrostatische Energie erhält man dann durch eine Legendretransformation,

$$F_{es} = -\frac{1}{2} \int \epsilon(\mathbf{r}) |\mathbf{E}(\mathbf{r})|^2 d^3r, \quad (5.10)$$

Um nun das elektrische Feld in den SCMF-Simulationen zu berücksichtigen, müssen wir einen zusätzlichen Term zum Hamiltonian aus Gleichung (5.3) hinzufügen,

$$\frac{\mathcal{H}_{\text{elec}}}{k_B T} = -\frac{1}{2k_B T} \int d\mathbf{r} \epsilon(\mathbf{r}) (\nabla\psi(\mathbf{r}))^2. \quad (5.11)$$

Außerdem fehlt noch der zusätzliche Term für die Wandwechselwirkung,

$$\frac{\mathcal{H}_{\text{wall}}}{k_B T} = \frac{\rho_0}{N} \int d\mathbf{r} N U_W(\mathbf{r}) (\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r})), \quad (5.12)$$

wobei U_W das Potential der Wandwechselwirkung ist. Dies soll hier wieder über einen Bereich von $\Delta = 0.15a\sqrt{N}$ exponentiell abfallen. Das lokale elektrostatische Potential $\psi(\mathbf{r})$ genügt der Laplacegleichung $\nabla\epsilon \cdot \nabla\psi + \epsilon\nabla^2\psi = 0$. Die Hintergrundfelder nehmen mit diesen beiden zusätzlichen Beiträgen zum Hamiltonian die Form

$$W_A(\mathbf{r}) = \kappa \left[\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - 1 \right] - \frac{\chi}{2} \left[\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \right] + U_W(\mathbf{r}) - \frac{(\epsilon_A - \epsilon_0)}{2k_B T \rho_0} |\nabla\psi|^2$$

$$W_B(\mathbf{r}) = \kappa \left[\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) + \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) - 1 \right] + \frac{\chi}{2} \left[\hat{\phi}_A(\mathbf{r}) - \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \right] - U_W(\mathbf{r}) - \frac{(\epsilon_B - \epsilon_0)}{2k_B T \rho_0} |\nabla \psi|^2 \quad (5.13)$$

Wir müssen uns nun noch überlegen, wie wir das Potential geschickt aus der Laplacegleichung bestimmen. Bevor wir die volle Theorie für die Bestimmung des Potentials benutzen, sollen hier aber zunächst die beiden Grenzfälle sehr tiefer Temperaturen und hoher Temperaturen (in der Nähe des Phasenübergangs) vorgestellt werden.

5.4. Strong Segregation Limit

In diesem Grenzfall nehmen wir an, dass aufgrund von sehr tiefer Temperatur das Diblockcopolymergemisch reine A- und B-Domänen ausbildet. Dann kann man die Maxwellgleichung für das Potenzial für beliebige Strukturen numerisch berechnen. Für den einfachsten Fall eines lamellaren Systems können wir die elektrostatische Energie analytisch berechnen: Wir betrachten zuerst Lamellen, die waagrecht zu den Kondensatorplatten ausgerichtet sind. Die Lamellen sollen die Dicke L haben und der Kondensator habe eine Potentialdifferenz V . Aus der Stetigkeit der elektrischen Flussdichte \mathbf{D} durch die dielektrische Grenzfläche und der Potentialdifferenz können wir die elektrostatische Energie berechnen, $F_{es,\parallel} = -\frac{1}{2} C_{\parallel} V^2$, wobei die Kapazität pro Einheitsfläche C_{\parallel} gegeben ist durch

$$C_{\parallel} = \frac{\epsilon_A \epsilon_B}{(f \epsilon_A + (1-f) \epsilon_B) L}. \quad (5.14)$$

Wenn sich die Lamellen senkrecht zu den Kondensatorplatten ausrichten, ist die Kapazität

$$C_{\perp} = \frac{f \epsilon_A + (1-f) \epsilon_B}{L}. \quad (5.15)$$

Da C_{\perp} größer ist als C_{\parallel} ist die elektrostatische Energie F_{es} immer niedriger für senkrecht orientierte Lamellen. Allerdings kann zum Beispiel durch eine Wandaffinität erreicht werden, dass sich die Lamellen waagrecht entlang der Kondensatorplatten ausrichten.

Wenn wir allgemein Strukturen im Strong Segregation Limit untersuchen, kann man das elektrische Potenzial im Film nicht mehr analytisch bestimmen. Dann muss man das Potenzial numerisch bestimmen, indem man die Laplacegleichung unter Berücksichtigung der Stetigkeitsbedingung mit geeigneten numerischen Methoden löst.

5.5. Weak Segregation Limit

Im Weak Segregation Limit ist die Temperatur so, dass sich das System nahe des Phasenübergangs zur ungeordneten Phase befindet. Dann sind die auftretenden Strukturen noch sehr schwach und die Dielektrizitätskonstante $\epsilon(\mathbf{r})$ variiert nur schwach im Film. Nahe des kritischen Punktes zur Entmischung weichen die Konzentrationen nur wenig von ihrem Mittelwert ab,

$$\begin{aligned} \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) &= f + \delta \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \\ \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) &= f + \delta \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \\ \langle \delta \hat{\phi}_A(\mathbf{r}) \rangle &= \langle \delta \hat{\phi}_B(\mathbf{r}) \rangle = 0. \end{aligned} \quad (5.16)$$

Die Variation von $\delta\hat{\phi}$ erzeugt eine Variation in der Dielektrizitätskonstanten $\epsilon(\mathbf{r})$. Wenn $\delta\hat{\phi}$ klein genug ist, können wir $\epsilon(\delta\hat{\phi}_A, \delta\hat{\phi}_B)$ in eine Taylorreihe entwickeln,

$$\epsilon(\delta\hat{\phi}_A, \delta\hat{\phi}_B) = \bar{\epsilon} + \Delta\epsilon_A\delta\hat{\phi}_A + \Delta\epsilon_B\delta\hat{\phi}_B + \dots, \quad (5.17)$$

wobei $\bar{\epsilon} = \epsilon(f, 1-f)$ die Dielektrizitätskonstante des homogenen Systems ist, in dem das elektrische Feld \mathbf{E}_0 vorliegt. Variationen in ϵ erzeugen auch Variationen im elektrischen Feld, und da diese durch Variationen in ϕ hervorgerufen werden, kann man auch das elektrische Feld entwickeln in

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{E}_A\delta\hat{\phi}_A + \mathbf{E}_B\delta\hat{\phi}_B + \dots \quad (5.18)$$

Wir wollen hier nur kleine Variationen in $\delta\hat{\phi}$ betrachten, daher wollen wir nur lineare Terme berücksichtigen. $\mathbf{E}_A\delta\hat{\phi}_A$ und $\mathbf{E}_B\delta\hat{\phi}_B$ sollen durch Lösen der Laplacegleichung $\nabla(\epsilon\mathbf{E}) = 0$ bestimmt werden. Wir entwickeln zunächst $\mathbf{E}_\alpha\phi_\alpha$ in eine Fourierreihe,

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_A\delta\hat{\phi}_A &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{E}_{\mathbf{q}}^A \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) \\ \mathbf{E}_B\delta\hat{\phi}_B &= \sum_{\mathbf{q}} \mathbf{E}_{\mathbf{q}}^B \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (5.19)$$

Aus der Laplacegleichung erhält man unter Berücksichtigung der Randbedingungen

$$\mathbf{E}_{\mathbf{q}}^\alpha = -\frac{\Delta\epsilon_\alpha\delta\hat{\phi}_\alpha}{\bar{\epsilon}}(\mathbf{e}_q\mathbf{E}_0)\mathbf{e}_q. \quad (5.20)$$

Hier ist \mathbf{e}_q der Einheitsvektor entlang des Wellenvektors \mathbf{q} , $\bar{\epsilon} = \epsilon_A f + \epsilon_B(1-f)$ und $\Delta\epsilon_\alpha = \epsilon_\alpha - \epsilon_0$. Eingesetzt in die freie Energie und unter Berücksichtigung aller Terme bis zur zweiten Ordnung ergibt dies

$$\frac{F_{es}}{k_B T} = \epsilon_0 \sum_{\mathbf{q}} \frac{(\mathbf{E}_0 \mathbf{e}_q)^2}{2\bar{\epsilon} k_B T} (\Delta\epsilon_A \delta\hat{\phi}_A(\mathbf{q}) + \Delta\epsilon_B \delta\hat{\phi}_B(\mathbf{q})) (\Delta\epsilon_A \delta\hat{\phi}_A(-\mathbf{q}) + \Delta\epsilon_B \delta\hat{\phi}_B(-\mathbf{q})). \quad (5.21)$$

Gleichung (5.21) ist ähnlich zum Ausdruck für den Beitrag zur freien Energie einer Reihe von Arbeiten, die Strukturbildung in Diblockcopolymerschmelzen unter Einfluss eines elektrischen Feldes mit Hilfe von DSCF untersuchen [60]. Allerdings tritt in diesen Arbeiten nur ein Ordnungsparameter $\delta\hat{\phi}$ auf, weil inkompressible Systeme untersucht werden.

5.6. Berechnung des Potentials im Film ohne Näherungen

In diesem Abschnitt soll erläutert werden, wie das Potenzial im Film und damit die daraus resultierenden äußeren Felder ohne Näherung berechnet werden können. Da sich in der Polymerschmelze keine freien Ladungen befinden sollen und es keinen Stromfluss gibt, haben wir ein statisches elektrisches Feld und kein magnetisches Feld. Daher muss das System die beiden Maxwellgleichungen

$$\nabla \times \mathbf{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad (5.22)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D}(\mathbf{r}) = \nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon(\mathbf{r}) \mathbf{E}(\mathbf{r})) = 0 \quad (5.23)$$

erfüllen. Wir führen hier das dimensionslose elektrische Potential

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -E_0 \nabla \psi(\mathbf{r}) \quad (5.24)$$

ein, wodurch Gleichung (5.22) erfüllt wird. Gleichung (5.23) können wir umformulieren

$$\nabla \cdot (\epsilon \nabla \psi) = (\nabla \epsilon) \cdot (\nabla \psi) + \epsilon (\nabla^2 \psi) = 0. \quad (5.25)$$

In dieser Schreibweise sieht man, dass man zur Lösung dieser Gleichung am Besten in den Fourierraum wechselt. Wir führen eine diskrete Fouriertransformation

$$f(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}} f_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (5.26)$$

durch, wobei $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z) = 2\pi \frac{n_x}{D_x} \mathbf{e}_x + 2\pi \frac{n_y}{D_y} \mathbf{e}_y + 2\pi \frac{n_z}{D_z} \mathbf{e}_z$. $\epsilon(\mathbf{r})$ ist reell, daher ist $\epsilon_{-\mathbf{k}} = \epsilon_{\mathbf{k}}^*$. Für das elektrische Potential ψ sollen die Randbedingungen $\psi(z=0) = 0$ und $\psi(z=D_z) = -D_z$ gelten (da $E_0(\psi(z=0) - \psi(z=D_z)) = U_0$), deshalb wählen wir

$$\psi(\mathbf{r}) = -z - i \sum_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}), \quad (5.27)$$

wobei $\psi_{\mathbf{k}=0} = 0$ und $\psi_{\mathbf{k}} = \psi_{(-k_x, -k_y, k_z)} = -\psi_{\mathbf{k}}$ wegen der Randbedingungen gelten muss. Diesen Ausdruck für das Potential setzen wir nun in Gleichung (5.26) ein

$$\begin{aligned} & \left(i \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \mathbf{k} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \right) \left(-\mathbf{e}_z + \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} \mathbf{g} \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) \right) \\ & + \left(\sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \right) \left(i \sum_{\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}} \mathbf{r}^2 \exp(i\mathbf{g}\mathbf{r}) \right) = 0 \\ & \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} k_z \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) - \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{g}} [(\epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{g}} \mathbf{k} \mathbf{g} + \epsilon_{\mathbf{k}} \psi_{\mathbf{g}} \mathbf{g}^2) \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{g})\mathbf{r})] = 0. \end{aligned} \quad (5.28)$$

Daraus erhält man durch Indexverschiebung ($\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} - \mathbf{g}$) in der rechten Summe ein lineares Gleichungssystem

$$\epsilon_{\mathbf{k}} k_z = \sum_{\mathbf{g}} \mathbf{k} \mathbf{g} \epsilon_{\mathbf{k}-\mathbf{g}} \psi_{\mathbf{g}}. \quad (5.29)$$

Um die Randbedingungen für das Potenzial zu erfüllen, müssen wir fordern, dass

$$\sum_{k_y, k_z} \exp i(k_y y + k_z z) \sum_{k_x} v_{\mathbf{k}} = 0 \quad \sum_{k_x} v_{\mathbf{k}} = 0. \quad (5.30)$$

gelten muss und daher erhalten wir für jedes (k_y, k_z) noch eine Gleichung für v_k :

$$\sum_{k_x} v_{\mathbf{k}} = 0. \quad (5.31)$$

Dieses Gleichungssystem kann nach $\psi_{\mathbf{k}}$ aufgelöst werden. Ist das Potential bekannt, können wir daraus leicht das elektrische Feld berechnen und damit dessen Beitrag zu

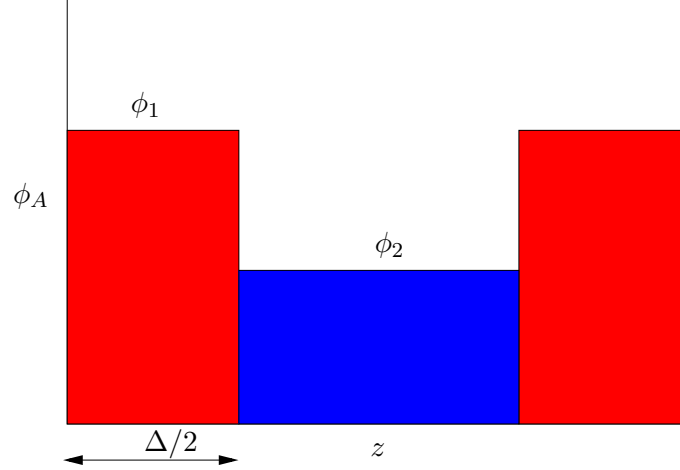


Abbildung 5.1.: Einfaches Stufenprofil als Näherung für eine Lamelle in einem Film. Δ ist der Quotient aus der Breite des Bereichs, in dem sich vorzugsweise A-Monomere ansammeln.

den äußeren Feldern w_A und w_B bestimmen. Das Lösen des Gleichungssystems (5.29) ist allerdings numerisch sehr aufwändig und muss geschickt implementiert werden.

Man kann ebenso die Laplacegleichung im Ortsraum numerisch lösen. Dazu benutzen wir für die Ableitungen den Differenzenquotient und führen für die Randbedingungen in z -Richtung noch zwei zusätzliche Stützstellen hinzu, die die Randwerte des Potentials besitzen. Der Vorteil von dieser Methode ist, dass die Matrix zur Lösung des so entstandenen Gleichungssystems nur dünn besetzt ist, so dass man einen geeigneten effizienten Algorithmus verwenden kann. Der Nachteil ist, dass man bei einer geringen Anzahl von Stützstellen eher mit numerischen Problemen rechnen muss.

5.7. Ergebnisse für eindimensionale Systeme

Wir wollen beide oben beschriebenen Methoden zunächst an einem eindimensionalen System der Dicke D_z testen. Dazu wählen wir sinnvollerweise $f = 0.5$, da wir in einem eindimensionalen System nur Lamellen betrachten können. Wir untersuchen Systeme mit $\chi N = 11$ und $\chi N = 15$. Im eindimensionalen System kann sich die Struktur nicht entlang des elektrischen Feldes ausrichten. Der einzige Effekt, den wir beobachten können, ist die Zerstörung der Ordnung bei steigendem elektrischen Feld.

5.7.1. Abschätzung zur Ordnung im System mit elektrischem Feld

Diesen Effekt kann man sich leicht wie folgt erklären: Wir nehmen ein einfaches Stufenprofil an (siehe Abb. 5.1). Für unsere Abschätzung genügt es zunächst, wenn wir ein inkompressibles System betrachten. Effekte an den Wänden, an denen die Konzentration auf Werte deutlich kleiner 1 fällt, beachten wir später. Unser Stufenprofil ist gegeben durch

$$\phi_A(z) = \begin{cases} \phi_1 & \text{wenn } z < D_x \frac{\Delta}{2} \text{ oder } z \geq D_x(1 - \frac{\Delta}{2}) \\ \phi_2 & \text{sonst} \end{cases} . \quad (5.32)$$

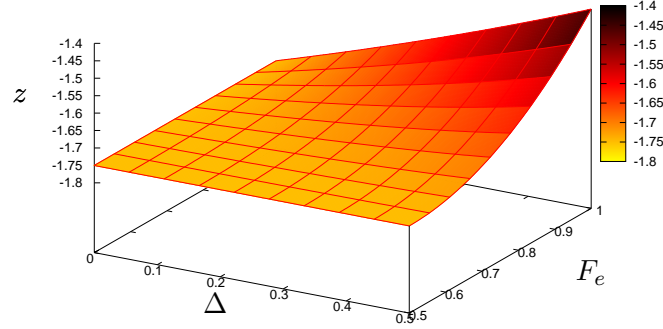


Abbildung 5.2.: Energiebeitrag (5.35) für das Stufenprofil als Funktion der Breite Δ des Bereichs mit der Konzentration ϕ_1 . Man erkennt, dass für jedes Δ der Energiebeitrag minimal wird für $\phi_1 = 0.5$, d.h. das System ist ungeordnet. Hier ist $\epsilon_A = 2$, $\epsilon_B = 5$ und $U_0 = 1$.

Die Dielektrizitätszahl in den beiden Bereichen ist nun gegeben durch

$$\begin{aligned}\epsilon_1 &= \bar{\epsilon} + \epsilon_A \phi_1 + \epsilon_B (1 - \phi_1) \\ \epsilon_2 &= \epsilon_A \frac{0.5 - \phi_1 \Delta}{1 - \Delta} + \epsilon_B \left(1 - \frac{0.5 - \phi_1 \Delta}{1 - \Delta} \right).\end{aligned}\quad (5.33)$$

Die Kapazität eines solchen Kondensators ist gegeben durch

$$\frac{1}{C} = \frac{\Delta}{\epsilon_1} + \frac{1 - \Delta}{\epsilon_2} \quad (5.34)$$

und die Energie eines solchen Kondensators, zwischen dessen Grenzen eine Spannung U_0 liegt,

$$F_e = -\frac{1}{2} U_0^2 C. \quad (5.35)$$

In der Abbildung 5.2 sieht man diesen Energiebeitrag als Funktion der Breite Δ und der Konzentration an der Wand ϕ_1 . In der Abbildung sind $\epsilon_A = 2$, $\epsilon_B = 5$ und $U_0 = 1$ gewählt. Man erkennt, dass für ein beliebiges Δ der Energiebeitrag bei $\phi_1 = 0.5$ am kleinsten ist. Somit bevorzugt das System bei angelegter Spannung Unordnung. Dieses Ergebnis wollen wir mit den oben beschriebenen Algorithmen überprüfen.

Außerdem ist das untersuchte System kompressibel und das Konzentrationsprofil fällt an den Wänden aufgrund der reflektierenden Randbedingungen ab. Wir erwarten daher, dass sich am Rand das Material mit der größeren Dielektrizitätskonstanten ansammelt, weil so die Unterschiede in der gesamten Dielektrizitätszahl zwischen Wand und Mitte des Systems nicht so groß sind.

5.7.2. Ergebnisse aus SCMF-Simulationen

Im Folgenden wurde ein System mit $D = 1.3a\sqrt{N}$ untersucht. Die Wände des Films sind neutral. Bei dieser Dicke bildet sich eine Lamelle im Film aus. Die Dielektrizitätskonstanten sind $\epsilon_A = 2$ und $\epsilon_B = 5$, die Spannung U_0 nimmt Werte zwischen 0 und 15 an, wobei hier die folgende Umskalierung vorgenommen wurde: Wir definieren $c \equiv \left(\frac{k_B T n}{\epsilon_0 V}\right)^{0.5}$ und drücken das elektrische Feld in diesen Einheiten aus, $\tilde{\mathbf{E}} = \frac{\mathbf{E}}{c}$. Damit ist auch die Spannung U_0 in diesen Einheiten multipliziert mit $a\sqrt{N}$ gegeben. Da wir uns für die Gleichgewichtsstruktur des Systems interessieren, wurden in den meisten Fällen 10^7 Zeitschritte in der SCMF-Simulationen berechnet. In einigen Fällen war nach dieser Anzahl an Zeitschritten keine ausreichende Konvergenz des Konzentrationsprofils erreicht, daher wurden die SCMF-Gleichungen für weitere 10^7 Zeitschritte iteriert. Das System hat 16 Stützstellen, was vollkommen ausreichend ist für die Beschreibung einer Lamelle. Damit kann man die Programme in kurzer Zeit auf einem einzelnen Prozessor laufen lassen. Für die Auswertung des Konzentrationsprofils wurden über 20 Profile für Zeiten zwischen $9 \cdot 10^6$ und $1 \cdot 10^7$ gemittelt.

Zunächst betrachten wir ein System nahe am Phasenübergang zur ungeordneten Phase mit $\chi N = 11$. In der Abbildung 5.3 ist die Konzentration der A-Monomere als Funktion des Abstands zur linken Wand x für steigende Werte der angelegten Spannung U_0 dargestellt. Man sieht, dass für $U_0 = 0$ das System nur sehr wenig ordnet, weil $\chi N = 11$ sehr nahe am Phasenübergang zur u

In figure ?? we show a pngeordneten Phase liegt. Da es energetisch günstiger ist, wenn sich die Dielektrizitätszahl als Funktion von x möglichst wenig ändert, ordnet das System stärker, sobald man U etwas erhöht. Bei $U_0 = 1$ ist die Ordnung daher wesentlich größer als bei $U_0 = 0$. Weitere Erhöhung der angelegten Spannung führt dazu, dass die Ordnung im System unterdrückt wird. Bei $U_0 = 10$ ist das System völlig ungeordnet.

Als nächstes wollen wir ein System, das deutlicher ordnet, untersuchen. Dazu wählen wir $\chi N = 15$ und lassen die anderen Parameter gleich. Auch hier wird über 20 Profile mit Iterationszeiten zwischen $9 \cdot 10^6$ und $1 \cdot 10^7$ gemittelt, um ein ausreichend glattes Profil zu erhalten, bei dem die Fluktuationen durch die Mittelung fast verschwinden. Da Fluktuationen hier nicht so eine große Rolle spielen wie nahe am Phasenübergang bei $\chi N = 11$, sind die Profile insgesamt etwas glatter.

In Abbildung 5.4 ist die Konzentration ϕ_A als Funktion des Abstands x zur linken Wand für verschiedene Werte der angelegten Spannung U_0 gezeigt. Man kann auch hier zwei Effekte beobachten:

- wie erwartet wird bei steigender angelegter Spannung die Ordnung im System unterdrückt und bei $U_0 = 15$ ist das System völlig ungeordnet
- es ist energetisch günstiger, wenn sich die Dielektrizitätszahl im Film möglichst wenig ändert. Dies hat zur Folge, dass sich am Rand die Monomere mit der höheren Dielektrizitätskonstanten anordnen, weil dort aufgrund der Kompressibilität die Gesamtkonzentration abfällt. Außerdem wird aus demselben Grund das Abfallen der Gesamtkonzentration am Rand vermindert, d.h. die Konzentration am Rand ist größer im Vergleich zum System ohne elektrisches Feld (siehe Abbildung 5.6).

Zum Schluss soll noch diskutiert werden, inwiefern die Methode mit dem genäherten Ausdruck für den Beitrag des elektrischen Feldes zur freien Energie (5.21) geeignet ist.

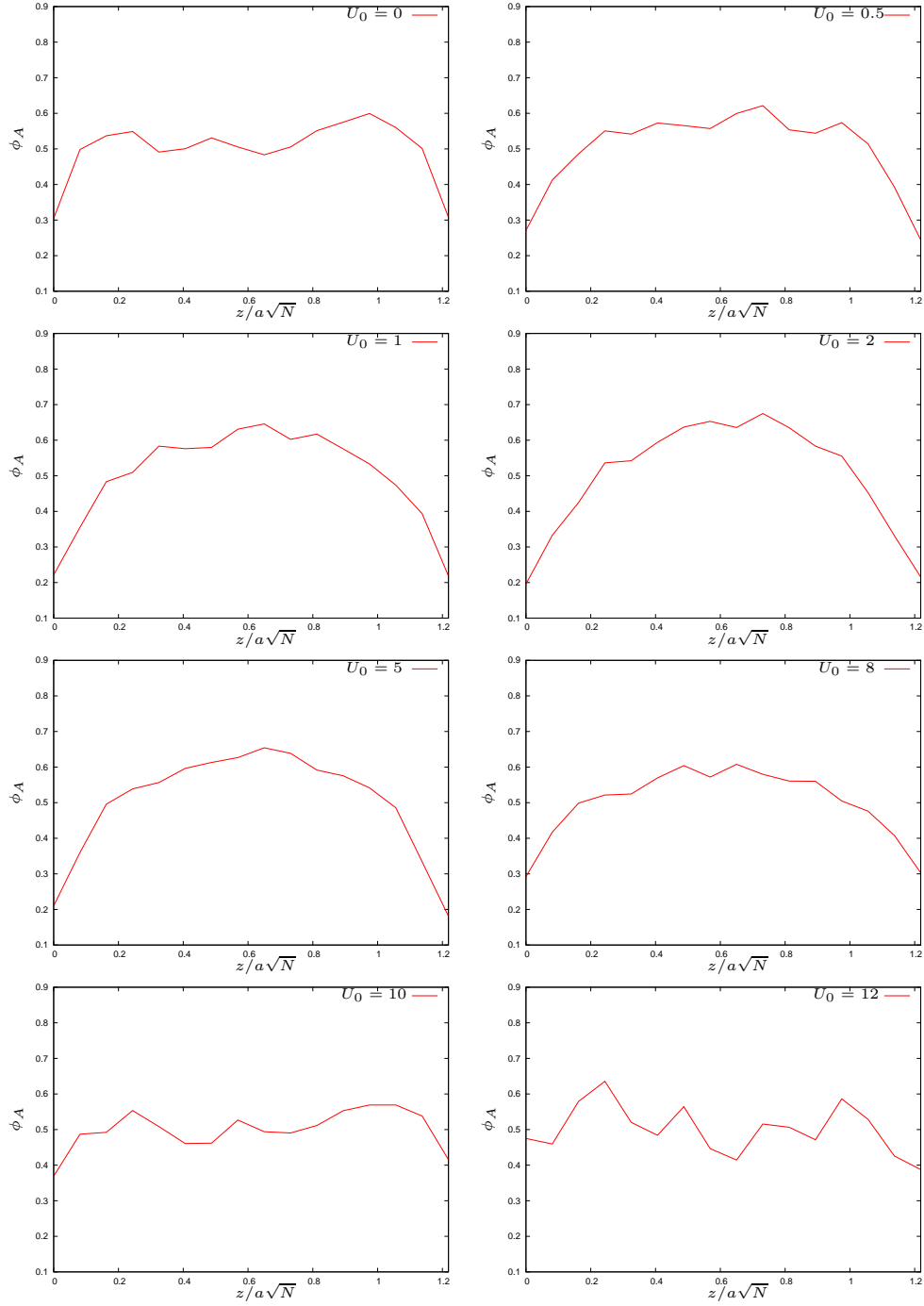


Abbildung 5.3.: Konzentration der A-Monomere in einem eindimensionalen Film der Dicke $D = 1.3a\sqrt{N}$ und $\chi N = 11$. Eine steigende Spannung unterdrückt die Ordnung im Film. Es ist energetisch günstig, wenn sich die Dielektrizitätszahl als Funktion des Ortes wenig ändert. Daher werden bei Anlegen einer Spannung B-Monomere ($\epsilon_B > \epsilon_A$) an die Wand gezogen. Dies führt bei kleinen Spannungen zunächst dazu, dass die Ordnung im Vergleich zum System ohne elektrisches Feld erhöht wird, eine steigende Spannung unterdrückt diesen Effekt aber wieder. Hier wurde zur Berechnung des elektrischen Feldes die exakte Methode verwendet.

5. Blockcopolymere im elektrischen Feld - Single Chain in Mean Field

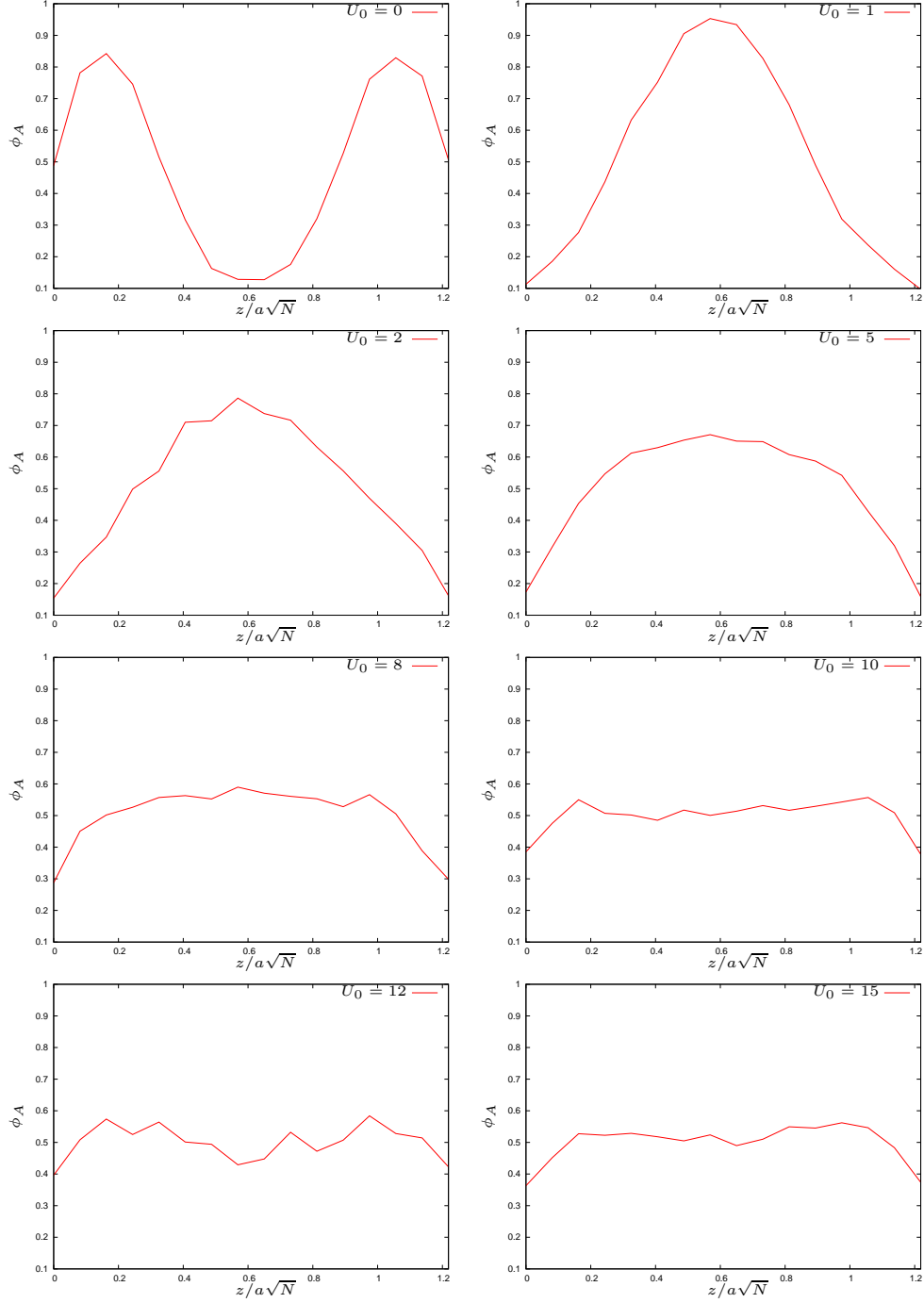


Abbildung 5.4.: Konzentration der A-Monomere in einem eindimensionalen Film der Dicke $D = 1.3a\sqrt{N}$ und $\chi N = 15$. Hier sieht man dasselbe Verhalten wie für das System mit $\chi N = 11$, allerdings ist die Ordnung ausgeprägter. Man sieht hier auch sehr schön, dass das System die Monomere mit der höheren Dielektrizitätskonstanten an der Wand bevorzugt, weil dort die Gesamtkonzentration sinkt und es günstiger ist, wenn sich die Dielektrizitätszahl nur langsam ändert. Eine steigende Spannung unterdrückt die Ordnung im Film. Hier wurde die exakte Methode zur Berechnung des elektrischen Feldes verwendet.

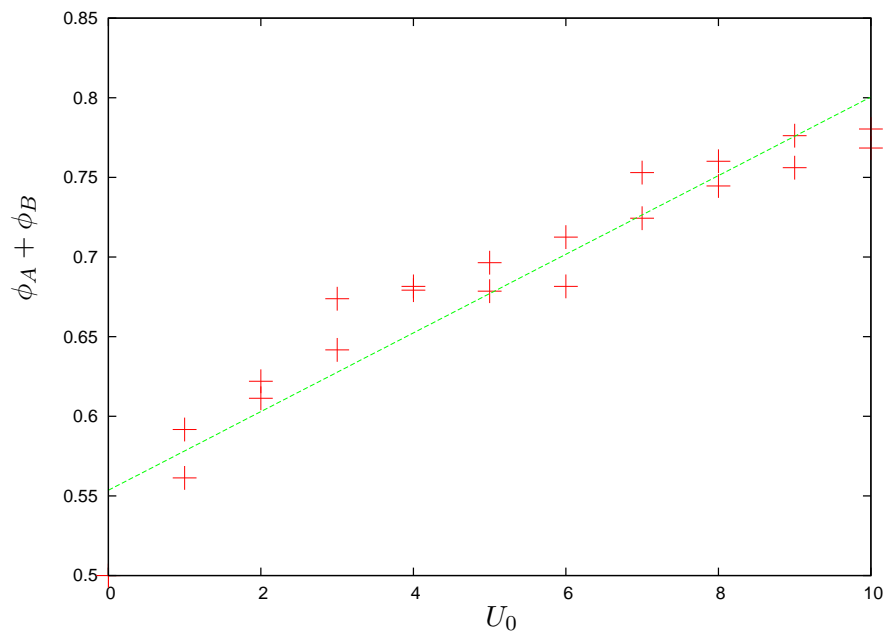


Abbildung 5.5.: Gesamtkonzentration $\phi_A + \phi_B$ an den beiden Rändern des eindimensionalen Films als Funktion der angelegten Spannung. Je größer die Spannung ist, desto kleiner wird der Konzentrationsabfall am Rand. Das liegt daran, dass es energetisch günstiger ist, wenn sich die Dielektrizitätszahl als Funktion des Abstands zum Rand möglichst langsam ändert.

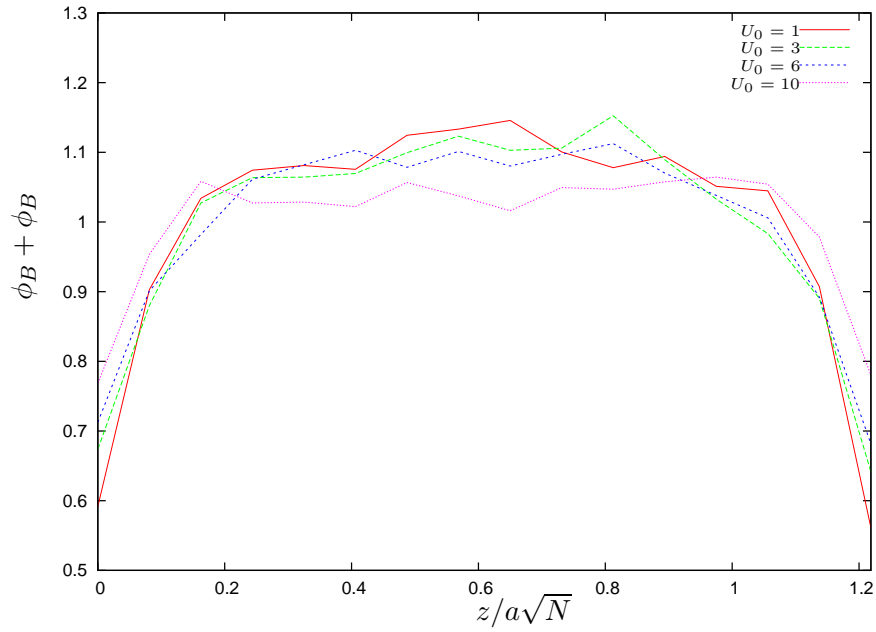


Abbildung 5.6.: $\phi_A + \phi_B$ am Rand des eindimensionalen Films für verschiedene Werte von U_0 . Je größer die angelegte Spannung wird, desto weniger fällt das Konzentrationsprofil an den Wänden ab. Das lässt sich damit erklären, dass es energetisch günstiger ist, wenn sich die Dielektrizitätszahl mit dem Ort wenig ändert. Das geschieht, indem das Material mit der höheren Dielektrizitätskonstanten an die Wand gezogen wird und die Gesamtkonzentration am Rand weniger abnimmt.

Für Systeme mit einem χN nahe dem Übergang zur ungeordneten Phase sollte diese genäherte Methode gut geeignet sein. Für Systeme, bei denen χN weiter entfernt ist vom Übergang zur ungeordneten Phase, werden die Fehler allerdings sehr groß. Um dies zu verdeutlichen, wollen wir uns den Beitrag des elektrischen Feldes zu den äußeren Feldern w_A und w_B anschauen. Dafür geben wir ein Konzentrationsprofil in einem der Einfachheit halber inkompressibel angenommenen System vor, in diesem Fall wählen wir ein Profil $\phi_A(x) = 0.5 + 0.1 \cos(2\pi \frac{x}{D})$ bzw. $\phi_A(x) = 0.5 + 0.5 \cos(2\pi \frac{x}{D})$ und $\phi_B(x) = 1 - \phi_A(x)$. Die resultierenden Beiträge zu den äußeren Feldern schauen wir uns in der Abbildung 5.7 an. Man sieht, dass bereits für die geringere Amplitude die genäherte Lösung deutlich von der exakten Lösung abweicht. Am Minimum bei $x = \frac{D}{2}$ sind dies bereits 10%. Für die größere Amplitude ist die Abweichung sehr groß, am Minimum ist die Abweichung etwa 200%. Das heißt aber, dass die genäherte Lösung nur dann benutzt werden darf, wenn das System sich in der Nähe zum Übergang zur ungeordneten Phase befindet. Das ist für $\chi N = 11$ der Fall. Mit dem genäherten Ausdruck für die Energie des elektrischen Feldes kann man auch ähnliche Kurven erzeugen wie in Abbildung 5.3. Man sieht dann schön, dass die Ordnung bei steigender Spannung zerstört wird.

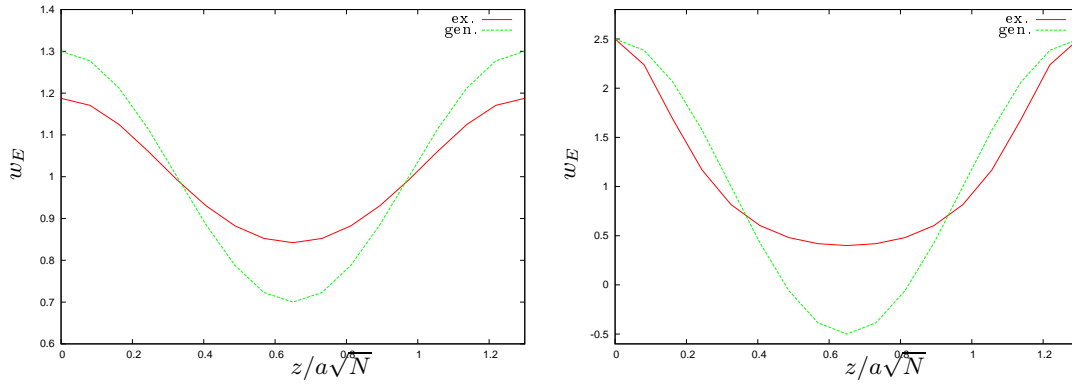


Abbildung 5.7.: Vergleich zwischen exaktem und genähertem Ausdruck für den Beitrag des elektrischen Feldes zu den äußeren mittleren Feldern w_A und w_B für die Profile $\phi_A(z) = 0.5 + 0.1 \cos(2\pi \frac{z}{D})$ (links) und $\phi_A(z) = 0.5 + 0.5 \cos(2\pi \frac{z}{D})$ (rechts) in einem inkompressiblen System mit $U_0 = 5$, $\epsilon_A = 2$ und $\epsilon_B = 5$. Man erkennt, dass die genäherte Lösung nur für Systeme am Übergang zur ungeordneten Phase benutzt werden darf, da die Abweichungen von der exakten Lösung sehr groß sind.

5.8. Ergebnisse für dreidimensionale Systeme

Wir wollen uns nun noch einige Aspekte eines dreidimensionalen Systems mit elektrischem Feld anschauen. Dazu wählen wir ein System mit $D_z = 1.43a\sqrt{N}$, $D_x = 2.86a\sqrt{N}$ und $D_y = 2.86a\sqrt{N}$ und $\chi N = 37.6$. Dann entsprechen die räumlichen Ausdehnungen der bevorzugten Lamellendicke im Bulk und es gibt in der freien Energie keinen Unterschied in senkrecht oder waagrecht zu den Wänden ausgerichteten Lamellen. Das elektrische Feld sei in x -Richtung angelegt und die Wände können eine Affinität für eine der beiden Monomerarten haben. In drei Dimensionen hat das System nun die Möglichkeit, seine Ori-

entierung zu ändern. Wir erwarten, dass je nach Stärke der Wandwechselwirkung und des elektrischen Feldes entweder senkrechte oder waagerechte Lamellen entstehen, je nachdem, welcher Beitrag in der freien Energie überwiegt.

Wir wollen zunächst überprüfen, ob sich die Orientierung der Lamellen tatsächlich ändert, wenn wir bei einem System mit parallel zu den Wänden orientierten Lamellen ein elektrisches Feld einschalten. Dazu simulieren wir zunächst ein System mit Wandwechselwirkung der Stärke $\Lambda N = 1$ und ohne elektrisches Feld, bis sich ein Gleichgewichtsprofil mit einer parallelen Lamelle einstellt. Erst dann schalten wir ein elektrisches Feld mit $U_0 = 0.5$ ein und fahren das Wandpotential herunter, so dass $\Lambda N = 0.1$. Man sieht, dass sich die Lamellen nun anders orientieren und sich schließlich entlang des elektrischen Feldes ausrichten. Momentaufnahmen der Konzentrationsprofile sind in der Abbildung 5.8 dargestellt, wobei hier die Konzentrationen der A-Monomere dargestellt sind und rot eine hohe Konzentration bedeutet. Man sieht, dass das System relativ schnell von waagerechten zu senkrechten Lamellen ordnet und dann in einem langsameren Prozess die Periode der Lamellen optimiert. Der Einfluss des elektrischen Feldes ist also so stark, dass sehr schnell eine Struktur entlang des elektrischen Feldes ausgebildet wird.

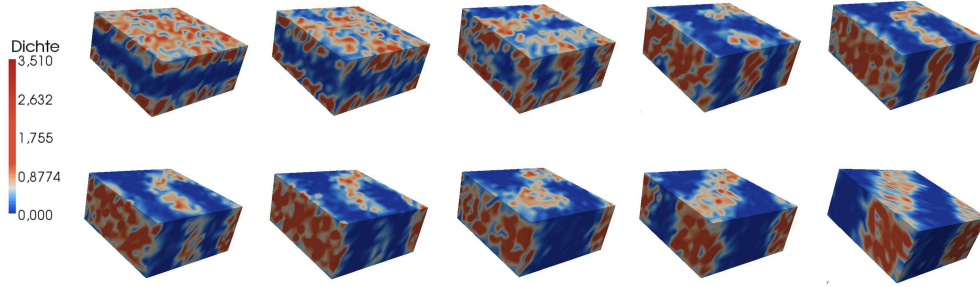


Abbildung 5.8.: Ergebnisse für den Zeitverlauf einer Testsimulation, die wir mit dem Profil oben links starten. Dieses erzeugen wir in einer Simulation ohne elektrisches Feld und mit relativ starker Wandwechselwirkung von $\Lambda N = 1$, wobei hier $\chi N = 37.6$ und $f = 0.5$ ist. Dann fahren wir die Wandwechselwirkung auf $\Lambda N = 0.1$ herunter und schalten ein elektrisches Feld mit $U_0 = 0.5$ an. Es entsteht relativ schnell eine senkrechte lamellare Struktur. Danach wird die Periode der Lamelle durch Umordnen optimiert. Dieser Ordnungsprozess dauert wesentlich länger. Hier sind die Zeiten von links oben nach rechts unten $t = 0$, $t = 1000$, $t = 2000$, $t = 6000$, $t = 8000$, $t = 14000$, $t = 20000$, $t = 26000$, $t = 32000$, $t = 40000$ Zeitschritte.

Nun wollen wir für festes elektrisches Feld langsam die Stärke der Wandwechselwirkung erhöhen und überprüfen, wann die Lamellen bei steigender Wandwechselwirkung ihre Ausrichtung von senkrecht nach waagerecht ändern. Wir wählen dazu $U_0 = 0.05$ und Wandafinitäten mit $0.1 \leq \Lambda N \leq 1$. Die Gleichgewichtsmorphologien für Wandwechselwirkungen von $\Lambda N = 0.3$, $\Lambda N = 0.8$ und $\Lambda N = 1.0$ sind in der Abbildung 5.9 zu sehen. Man sieht hier schön, dass der Beitrag des elektrischen Feldes für $\Lambda N < 0.9$ größer ist als der Beitrag der Wandwechselwirkung. Daher stehen die Lamellen senkrecht zu den Platten. Ab einem Wert von $\Lambda N = 0.9$ ist es energetisch günstiger, wenn die Wände mit den bevorzugten

Monomeren benetzt sind, daher ordnen sich die Lamellen parallel zu der Grenzfläche an. Interessant ist auch, nach wieviel Zeitschritten das System geordnet ist. Nahe am Übergang von waagerechten zu senkrechten Lamellen benötigt das System wesentlich mehr Zeitschritte zum ordnen und durchläuft eine Reihe von gemischten Strukturen aus senkrechten und waagerechten Lamellen bzw. perforierten Lamellen (siehe Abbildung 5.10).

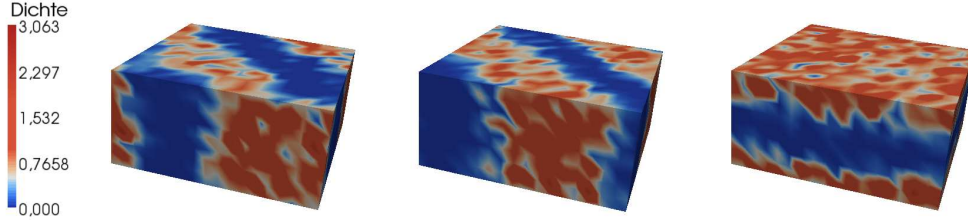


Abbildung 5.9.: Konzentrationsprofile im Gleichgewicht für einen Film mit $D_z = 1.43a\sqrt{N}$, $D_x = D_y = 2.83a\sqrt{N}$, $\chi N = 37.6$ und $U_0 = 0.05$. Die drei Abbildungen sind für Wandwechselwirkungen von $\Lambda N = 0.3$ (links), $\Lambda N = 0.8$ (mitte) und $\Lambda N = 1.0$ (rechts). Der Beitrag der Wandwechselwirkung gewinnt für $\Lambda N \geq 0.9$ gegenüber dem Beitrag des elektrischen Feldes, daher legen sich die Lamellen waagrecht zur Wand, um die Wand vollständige zu bedecken. Die Zeiten bis zu Ordnung sind für das linke System $t \approx 22000$ Zeitschritte, für das System in der Mitte $t \approx 32000$ Zeitschritte und für das System rechts $t \approx 10000$ Zeitschritte. Da der Einfluss der Wand bei dem System in der Mitte größer ist als im System links, dauert es länger, bis sich die Gleichgewichtsstruktur ausgebildet hat. Für das rechte System geht der Ordnungsprozess wesentlich schneller. Das liegt daran, dass die Segmente einen kleineren Weg zurücklegen müssen, um sich an den Wänden anzusammeln, da die Dicke des Filmes nur halb so groß ist wie die Breite.

Wir haben zum Vergleich noch Systeme mit verschiedenen Spannungen $0 \leq U_0 \leq 0.4$ betrachtet und die Wandwechselwirkung variiert. In der Abbildung 5.11 ist ein Phasendiagramm dargestellt, in dem man für verschiedene Spannungen U_0 den Übergang von senkrechten zu parallelen Lamellen in Abhängigkeit der Wandwechselwirkung ΛN erkennt. Wie erwartet geschieht der Übergang von senkrechten zu parallelen Lamellen bei steigender Spannung erst bei größerer Wandwechselwirkung.

In dem Phasendiagramm bevorzugt die Wand die Monomere mit der kleineren Dielektrizitätskonstanten. Im eindimensionalen System haben wir beobachtet, dass die Wände die Monomersorte mit der größeren Dielektrizitätskonstanten bevorzugen. Wir wollen deshalb noch die Orientierung der Lamellen bei negativer Affinität der Wände, d.h. bei einer Affinität für die Monomere mit der größeren Dielektrizitätskonstanten, betrachten. Dazu wählen wir dasselbe System wie oben mit $U_0 = 0.5$ und variieren die Wandaffinität zwischen $\Lambda N = 0.7$ und $\Lambda N = 1.0$. In diesem Fall sind bereits die Lamellen bei einer Wandwechselwirkung von $\Lambda N = 0.9$ parallel zu den Platten ausgerichtet. Dies liegt daran, dass die freie Energie im Fall von wenig variierender Dielektrizitätszahl kleiner ist als

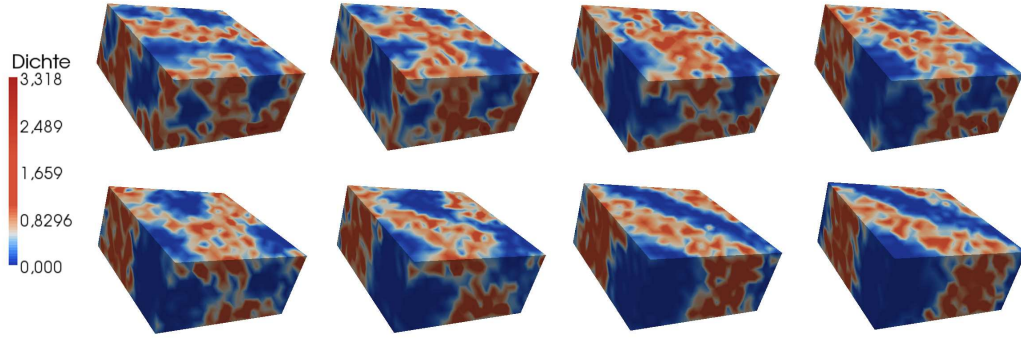


Abbildung 5.10.: Hier sind die Konzentrationsprofile für den Ordnungsprozess von einem Film mit $D_z = 1.43a\sqrt{N}$, $D_x = D_y = 2.83a\sqrt{N}$, $\chi N = 37.6$, $U_0 = 0.05$ und $\Lambda N = 0.8$. Es dauert relativ lange, bis das System die Gleichgewichtsstruktur erreicht hat und senkrecht stehende Lamellen ausgebildet sind. Das liegt daran, dass die Wandwechselwirkung relativ stark ist und die Beiträge zur freien Energie von der Wandwechselwirkung im Fall von waagerechten Lamellen und vom elektrischen Feld im Fall von senkrechten Lamellen fast gleich groß sind. Die Zwischenzustände sind derart, dass immer möglichst viel von der Wand benetzt ist. Am Anfang des Ordnungsprozesses ziehen die Wände zunächst relativ viele A-Monomere an, danach müssen die senkrechten Lamellen ausgebildet werden. Diese sind dann an den Wänden auch etwas aufgeweitet. Die Zeiten sind hier von links oben nach rechts unten $t = 1000$, $t = 4000$, $t = 8000$, $t = 12000$, $t = 18000$, $t = 24000$, $t = 32000$, $t = 40000$ Zeitschritte.

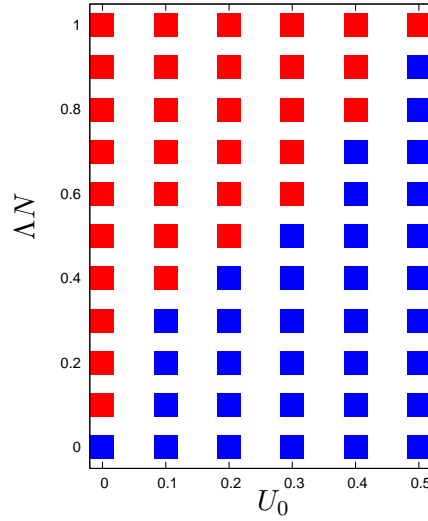


Abbildung 5.11.: Phasendiagramm für ein symmetrisches Diblockcopolymergemisch in einem dünnen Film mit $D_z = 1.43a\sqrt{N}$, $D_x = D_y = 2.83a\sqrt{N}$ und $\chi N = 37.6$. In Abhängigkeit der angelegten Spannung U_0 und der Wandaffinität ΛN orientieren sich die Lamellen senkrecht (blau) oder waagrecht (rot). Je größer die Spannung, desto größer ist die benötigte Wandaffinität, um die Lamellen waagrecht auszurichten.

bei stärker variierender Dielektrizitätszahl. Da die Konzentration an den Wänden abfällt, variiert $\epsilon(\mathbf{r})$ weniger, wenn die Monomere mit der höheren Dielektrizitätskonstanten an der Wand angelagert werden. Dieser Effekt ist allerdings bei der angelegten Spannung klein und die Unterschiede in den Ergebnissen für negative und positive Wandaffinität könnten auch durch die Zeitentwicklung des Systems kommen. Ob dieser Effekt tatsächlich auftritt, muss anhand von mehreren Simulationen mit ähnlichen Wandwechselwirkungen überprüft werden.

Wir können hier also schließen, dass unsere Implementierung zur Einbindung eines elektrischen Feldes in die SCMF-Simulationen erfolgreich war. Wie erwartet ändert sich in einem dreidimensionalen System die Orientierung der Lamellen, je nachdem wie stark Wandwechselwirkung und elektrisches Feld sind. In einem eindimensionalen System wird durch das elektrische Feld die Ordnung unterdrückt.

5.9. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel haben wir eine Methode entwickelt, mit der man den Einfluss von starken elektrischen Feldern auf dünne Blockcopolymerfilme im Rahmen von SCMF-Simulationen untersuchen kann. Wir haben hierzu einen dünnen Film zwischen zwei Grenzflächen untersucht und numerisch die Maxwellgleichung für das Potential im Film berechnet. Dabei haben wir einen linearen Ansatz für die Dielektrizitätszahl gemacht.

Wir haben zwei Methoden zur Bestimmung des Beitrags des elektrischen Feldes zu den äußeren Feldern hergeleitet: eine genäherte und eine exakte Methode. Bei der genäherten Methode für wenig segregierte Systeme kann man das elektrische Feld in Potenzen der Ab-

weichung von der durchschnittlichen A- bzw. B-Konzentration entwickeln und nur lineare Terme müssen berücksichtigt werden. Bei dieser Methode ist das elektrische Feld leicht zu berechnen, allerdings ist sie nur gültig für Bereiche sehr kleiner Segregation, also nahe am Phasenübergang zur ungeordneten Phase. Bei der exakten Methode haben wir die Maxwell-Gleichung mit den entsprechenden Randbedingungen für das Potential numerisch gelöst. Dies kann man im Fourierraum machen oder im Ortsraum. Die Methode im Ortsraum hat größere numerische Fehler, da man den Differenzenquotient zur Bestimmung der Ableitung benutzt, ist allerdings besser zu implementieren, da man ein Gleichungssystem mit einer sehr dünn besetzten Matrix lösen muss, während die Matrix für das Gleichungssystem im Fourierraum voll besetzt ist. Wir konnten anhand eines Beispiels verdeutlichen, dass die genäherte Methode nur sehr nahe am Phasenübergang zur Entmischung anwendbar ist. In stärker segregierten Systeme ist es nicht sinnvoll, diese Methode zu verwenden.

Wir haben die exakte Methode zunächst an einem eindimensionalen symmetrischen ($f = 0.5$) System mit einem Plattenabstand von $D_z = 1.3a\sqrt{N}$ getestet. In diesem Fall können sich Lamellen nicht entlang des Feldes ausrichten. Wird das elektrische Feld stärker, so wird die Ordnung im System unterdrückt. Wir haben zwei Systeme mit $\chi N = 11$ und $\chi N = 15$ untersucht. Bei dem System mit $\chi N = 11$ ist die Ordnung ohne elektrisches Feld nicht sehr ausgeprägt. Bei kleiner Spannung ordnet das System zunächst besser als ohne Spannung. Das hat folgenden Grund: Das System bevorzugt eine möglichst geringe Änderung der Dielektrizitätszahl $\epsilon(z)$ im Film, deshalb werden die Monomere mit der größeren Dielektrizitätskonstanten an die Wand gezogen. Aus diesem Grund ordnet das System bei einer kleinen Spannung besser als ohne Spannung. Erhöht man die angelegte Spannung weiter, so verschwindet die Ordnung und das System ist homogen. Außerdem sinkt bei steigender Spannung auch der Konzentrationsabfall am Rand, denn $\epsilon(z)$ ändert sich auf diese Weise weniger. Bei dem System mit $\chi N = 15$ beobachten wir dieselben Effekte. Da hier die Ordnung stärker ausgeprägt ist, ist das System erst bei einem größeren Wert der angelegten Spannung homogen.

Zum Schluss haben wir mit der exakten Methode dreidimensionale Systeme untersucht. Dann ist es möglich, dass sich die Strukturen entlang des elektrischen Feldes ausrichten. Um dies zu testen, haben wir bei konstantem elektrischen Feld die Wandaffinität variiert. Wir haben gesehen, dass bei stärkerem elektrischen Feld auch eine stärkere Wandwechselwirkung notwendig ist, um die durch das elektrische Feld senkrecht orientierten Lamellen waagrecht auszurichten.

Wir wissen nun, dass diese Methode für das Einbinden von elektrischen Feldern in SCMF-Simulationen geeignet ist. In Zukunft muss man allerdings für die numerische Berechnung des Potentials im Film einen effizienteren (parallelisierten) Algorithmus implementieren, damit man auch größere Systeme in angemessener Zeit equilibrieren kann. Dann ist es interessant, die Gleichgewichtsstrukturen von Blockcopolymergemischen zu untersuchen, die Zylinder oder Kugeln im Bulk ausbilden. Zum Beispiel erwarten wir, dass aufgrund von Wandaffinität parallel zu den Platten orientierte Zylinder bei kleinem elektrischen Feld oval werden (mit der größeren Halbachse parallel zum elektrischen Feld). Außerdem haben wir bei den Untersuchungen einen linearen Ansatz für die Dielektrizitätszahl $\epsilon(\mathbf{r})$ angenommen. Dies ist der einfachste Ansatz, berücksichtigt aber zum Beispiel nicht, dass die Monomere/Segmente einen Dipol haben können und sich ebenfalls entlang des Feldes ausrichten. Auch andere Zusammenhänge für $\epsilon(\mathbf{r})$ sind denkbar und sollten untersucht werden.

6. Zusammenfassung

In dieser Arbeit haben wir dünne Diblockcopolymerfilme unter verschiedenen Aspekten untersucht. Wir haben selbstkonsistente Feldtheorie verwendet, um ein Phasendiagramm von Blockcopolymerschichten zu erstellen, in dem die begrenzenden Wände eine der Monomersorten bevorzugen. Wir haben in Abhängigkeit der Filmdicke und der Wandaffinität die stabilen Morphologien für ein Blockcopolymergemisch mit $f = 0.35$ und $\chi N = 16$ bestimmt. Dabei konnten wir vier stabile Morphologien klassifizieren: parallel orientierte Zylinder, parallel orientierte Lamellen, Lamellen an der Wand mit Zylindern in der Filmmitte und senkrechte Lamellen (2D) bzw. senkrechte Zylinder (3D). Wir haben uns sehr sorgfältig die freien Energien von verschiedenen Phasen angeschaut und konnten zeigen, dass hexagonal perforierte Lamellen und undulierte Lamellen und Zylinder lediglich metastabile Morphologien sind bzw. Strukturen, die aufgrund von numerischen Fehlern bei der Lösung der Zustandssummen der einzelnen Ketten stabil werden. Da sich die freien Energien von verschiedenen Morphologien häufig nur um wenige Prozent unterscheiden, muss man bei jeder Morphologie hinterfragen, ob sie wirklich stabil ist.

Wir haben außerdem im Fall von sehr tiefen Temperaturen, d.h. χN sehr groß, ein Phasendiagramm für Blockcopolymerschichten mit $f = 0.13$, $f = 0.2$ und $f = 0.27$ erstellt, wobei wir hier wieder die stabilen Morphologien in Abhängigkeit von der Filmdicke und von der Wandaffinität bestimmt haben. Die drei Werte von f sind so gewählt, dass das System im ersten Fall nahe am Übergang zur sphärischen Phase ist und im letzten Fall an der Grenze zur lamellaren Struktur (im Bulk). Wir haben für die Berechnung der freien Energie die Näherung des Strong Segregation Limit verwendet, bei der angenommen wird, dass A- und B-Monomere vollständig separiert sind. Um diese Näherung im dünnen Film anwenden zu können, haben wir den Film in die den Morphologien entsprechenden Wigner-Seitz-Zellen aufgeteilt. Dies sind Sechsecke, die bei unseren numerischen Berechnungen auch verformt sein oder unterschiedliche Volumina haben konnten. Innerhalb eines Sechsecks wurde ein Zylinder durch eine Ellipse beschrieben. Für gemischte Strukturen mit Lamellen an der Wand und Zylindern in der Filmmitte wurde der Wandbereich nicht in Sechsecke eingeteilt, sondern in eine langgezogene Zelle, in der die Lamelle durch einen Cosinus beschrieben wurde. Bei diesen Berechnungen haben wir angenommen, dass die Strukturen in eine Raumrichtung translationsinvariant sind und daher nur zweidimensionale Systeme untersucht. Die freie Energie reiner lamellarer, zylindrischer und sphärischer Strukturen konnten wir aus den analytischen Ausdrücken aus der Arbeit von Semenov berechnen. Auch hier konnten wir die oben genannten vier stabilen Morphologien finden. Bei waagerechten Zylindern und Affinität der Wände für die Minderheitsmonomere sind die Zylinder an den Wänden größer und flacher als die Zylinder in der Mitte, weil so eine maximale Wandbenetzung erzielt wird. Mit einfachen Abschätzungen für die freie Energie konnten wir unsere Vermutung begründen, dass hexagonal perforierte Lamellen in diesem Grenzfall nur metastabil sein können.

In Kapitel 4 haben wir die Strukturbildung von symmetrischen Blockcopolymeren in

einem Film mit vorgegebenem Streifenmuster an den Wänden untersucht. Wir haben dies im Rahmen der dynamischen selbstkonsistenten Feldtheorie getan, bei der wir bei jedem Iterationsschritt der selbstkonsistenten Gleichungen in der freien Energie bergab gehen. Das Streifenmuster zwingt dem System eine Periode auf, die erheblich von der bevorzugten Lamellendicke des Blockcopolymergemischs im Bulk abweichen kann. Dies kann dazu führen, dass das System anstelle von geraden, durchgehenden Lamellen eine Struktur mit den vorgegebenen Lamellen am Rand und anderen Strukturen in der Mitte formt. Auch geneigte Lamellen sind möglich, wenn die vorgegebene Periode größer als die Bulk-Periode ist. Der Ordnungsprozess besteht im Wesentlichen aus zwei Schritten: am Anfang werden schnell in unmittelbarer Umgebung der Wand die bevorzugten Monomere zu den entsprechenden Streifen gezogen. Diesen schnellen Ordnungsprozess konnten wir auch durch die Random Phase Approximation beschreiben. Nach diesem schnellen Prozess werden die Streifen in der Umgebung der Wand ausgeprägter und in der Mitte bildet sich ein Muster aus, das meistens "X"- oder "O"-förmig ist. Es dauert dann sehr lange, bis sich aus einem solchen Zwischenzustand die Gleichgewichtsmorphologie ausbildet. Je kleiner die vorgegebene Periode ist, desto schneller ordnet das System. Je ähnlicher die vorgegebene Periode der bevorzugten Lamellendicke ist, desto besser ist am Ende die Ordnung, d.h. die Lamellen bilden sich sehr scharf heraus und haben in der Mitte eine maximale Konzentration. Für Systeme mit zu großer Periode bilden sich zunächst geneigte Lamellen aus und bei noch größerer Periode bilden sich Strukturen, bei denen nur noch in der Umgebung der Wand die vorgegebenen Lamellen ausgebildet werden, während in der Mitte andere Strukturen auftreten. Aufgrund des hohen Rechenaufwands wurden diese Rechnungen in einem zweidimensionalen System durchgeführt.

In Kapitel 5 haben wir mit Single-Chain-In-Mean-Field-Simulationen den Einfluss von elektrischen Feldern auf die Gleichgewichtsmorphologie von symmetrischen Blockcopolymeren untersucht. Wir haben dazu die Maxwell-Gleichung numerisch gelöst und konnten erste Ergebnisse für eindimensionale Systeme präsentieren: im Film wird eine möglichst geringe Variation der Dielektrizitätskonstanten bevorzugt. Das hat zur Folge, dass die Konzentration am Rand bei steigendem elektrischen Feld weniger absinkt und sich am Rand die Monomere mit der höheren Dielektrizitätskonstanten ansammeln. Bei steigendem elektrischen Feld wird außerdem die Ordnung unterdrückt, so dass das System ab einer bestimmten Spannung homogen gemischt ist. Für dreidimensionale Systeme mit symmetrischen Diblockcopolymeren konnten wir ein Phasendiagramm erstellen, das die Ausrichtung der Lamellen im Film in Abhängigkeit von der Wandwechselwirkung und der angelegten Spannung darstellt.

A. Andere Methoden - DDFT, MC und MD

In diesem Kapitel sollen noch kurz alternative Methoden zur Untersuchung von Blockcopolymeren beschrieben werden. Moderne Computersimulationen können in drei Kategorien eingeteilt werden: atomistisch, teilchenbasiert coarse-grained und feldtheoretisch. Atomistische Methoden bestehen darin, klassische Beschreibungen eines Polymersystems mit atomarer Auflösung zu entwickeln. Wechselwirkungen werden durch Kombinationen von gebundenen und nichtgebundenen Potentialen beschrieben und in der Regel gibt es nur Zwei- bzw. Dreikörperwechselwirkungen. Im Prinzip basieren die Potentiale auf quantenmechanischen Rechnungen. Gleichgewichts und Nichtgleichgewichtsstrukturen müssen durch Computersimulationen berechnet werden. Das sind in der Regel Monte-Carlo- (MC) und Molekulardynamik- (MD) Simulationen. Es ist allerdings bei atomistischen Modellen fast unmöglich, das System zu equilibrieren und ein ausreichend großes System zu untersuchen, um aussagekräftige Informationen zu erhalten.

Eine sinnvolle Alternative zu diesen atomistischen Simulationen sind coarse-grained teilchenbasierte Methoden, bei denen Atome oder Gruppen von Atomen in größeren Teilchen/Segmenten zusammengefasst werden. Auf der kleinsten Ebene kann dies zum Beispiel ein vereinigtes Atom sein, bei dem jede CH_2 -Einheit in einer Polyethylen-Kette durch ein effektives Teilchen ersetzt wird. Wechselwirkungen in solch einem Modell sind dann effektive Wechselwirkungen zwischen solchen CH_2 -Teilchen, und MC- oder MD-Simulationen können darauf angewendet werden. In den meisten Fällen ist sogar stärkeres Coarse-Graining sinnvoll. Für Polymere werden zum Beispiel häufig "Bead-Spring"-Modelle angewandt, in denen 10 oder mehr Atome ein Segment formen. Eine Schwierigkeit solcher Modelle ist die Parametrisierung der Wechselwirkung zwischen den Segmenten. Außerdem bleiben diese Methoden trotz Coarse-Graining sehr rechenaufwändig, besonders bei Systemen, die auf makroskopischer Skala separieren. Eine Möglichkeit, die Simulationen effizienter zu machen, ist die Einführung weicher, abstoßender Wechselwirkungspotentiale, wie es in der dissipative particle dynamics (DPD)-Methode gemacht wird. Dies hat allerdings den Nachteil, dass zum Beispiel topologische Bedingungen zwischen Ketten und häufig die Beziehung zu atomistischen/chemischen Details verloren gehen.

In beiden oben beschriebenen Strategien sind die generalisierten Koordinaten, die mit den Atomen/Teilchen assoziiert werden, die wichtigsten Freiheitsgrade bei einer Simulation. Eine Alternative dazu ist das Ausintegrieren der Teilchenkoordinaten in der Zustandssumme, indem man diese durch Funktionalintegrale über Felder chemischer Potentiale ersetzt. Dies sind die feldtheoretischen Methoden, bei denen in den meisten Fällen die Teilchenmassen gleichmäßig über die Polymerkette verteilt werden, so dass aus dem diskreten Modell aus Kugeln eine kontinuierliche Kette wird. Der Schwerpunkt dieser Dissertation liegt auf der selbstkonsistenten Feldtheorie. Eine verwandte Methode ist die Dynamic Density Functional Theory (DDFT), die im Folgenden kurz beschrieben wird. Außerdem soll auch ein kurzer Überblick über MC- und MD-Simulationen gegeben werden.

A.1. Dynamic Density Functional Theory

Es gibt viele Ansätze für Simulationenmethoden, die hydrodynamische und diffusive Phänomene berücksichtigen. Üblicherweise haben diese Modelle zeitabhängige Ginzburg-Landau Form. Der “Prototyp” solcher Methoden ist eine Z -komponentige funktionale Langevin-Gleichung für die Ordnungsparameter und hat die Form [75]

$$\frac{\partial \rho_I(\mathbf{r})}{\partial t} = \sum_{J=1}^Z \int_V \mathcal{D}_{IJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \mu_J(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 - \frac{1}{\beta} \sum_{J=1}^Z \int_V \frac{\delta \mathcal{D}_{IJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1)}{\delta \rho_J(\mathbf{r}_1)} d\mathbf{r}_1 + \eta_I(\mathbf{r}, t)$$

$$\mathcal{D}_{IJ} = \nabla_{\mathbf{r}} \cdot \Lambda_{IJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_1) \nabla_{\mathbf{r}_1}, \quad (\text{A.1})$$

wobei $\rho_I(\mathbf{r})$ ($I = 1, \dots, Z$) die Konzentrationen der Teilchen sind, Λ_{IJ} der Onsagerkoeffizient und η weißes Rauschen. Die meisten Computersimulationen, die auf Gleichung (A.1) beruhen, sind auf zweikomponentige Systeme mit linearen, lokalen Onsagerkoeffizienten und einfachen phänomenologischen Entwicklungen für die freie Energie beschränkt. Phänomenologisch genäherte Energien haben den Nachteil, dass sie häufig bestimmte Systeme nicht beschreiben können. Der Zusammenhang zwischen phänomenologischen Parametern und den Molekülen fehlt meistens und man muss diesen Zusammenhang durch Fitten der Parameter herstellen.

Der Vorteil der DDFT ist, dass die freie Energie nicht genähert wird, sondern durch das vollständige Pfadintegral beschrieben wird, das numerisch ausgewertet wird. Mit der Kombination aus Gaußscher Mean-Field-Statistik und dem Ginzburg-Landau-Modell für die Zeitentwicklung von erhaltenen Ordnungsparametern kann man die mesoskopische Dynamik von speziellen komplexen Flüssigkeiten simulieren, ohne regelmäßig die Parameter abzugleichen.

Dichtefunktionaltheorie ist ein Weg, die freie Energie in einer inhomogenen komplexen Flüssigkeit zu berechnen [76, 77, 78]. Hier soll diese Methode auf ein System von Kettenmolekülen angewendet werden, das sich nicht im Gleichgewicht befindet [79, 80, 21]. Die Diffusionsphänomene sind (auf mesoskopischer Skala) langsam genug, dass es zu jedem Zeitpunkt einen eindeutigen funktionalen Zusammenhang zwischen dem Dichteprofil und der Verteilung der Kettenkonformationen gibt. Die instantane Verteilung der Kettenkonformationen kann aus dem Nichtgleichgewichtsprofil der Dichte erhalten werden, indem wir ein “fiktives” äußeres Potential zum Hamiltonian addieren. Die Abbildung zwischen äußerem Potential und Dichteprofil ist bijektiv [77, 78]. Es gibt nur ein externes Potential und damit nur eine Verteilung der Konformation, die die intrinsische freie Energie unter der Annahme, dass die Verteilung das Dichteprofil erzeugt, minimiert. Die freie Energie kann man dann einfach aus der Konformationsverteilung berechnen. Die Diffusion im System wird getrieben durch das sogenannte segmentweise chemische Potential, das durch die funktionale Ableitung der freien Energie nach der Dichte gegeben ist. Dadurch entsteht im System ein spontaner Fluss von Regionen, an denen die erste funktionale Ableitung groß ist, zu Regionen, an denen die Ableitung klein ist. In Polymersystemen wird dies durch eine generalisierte Flussgleichung beschrieben [79, 80, 81, 82, 21] und ein phänomenologischer Onsagerkoeffizient stellt den Zusammenhang zwischen thermodynamischen Kräften und dem daraus resultierendem Fluss her.

A.1.1. Modell

Wir betrachten eine Kette von frei verbundenen Segmenten mit konstanter Verbindungslänge. In diesem Modell nehmen wir an, dass die Ketten nicht durch einen Wechselwirkungsterm im Hamiltonian korreliert sind. Das mittlere Feld der nichtidealen Wechselwirkungen wird durch Integration vom Dichteprofil bestimmt.

Wir beschreiben hier wieder ein Volumen V , in dem sich n frei verbundene Ketten mit N_A A-Segmenten und N_B B-Segmenten befinden. Die Segmente werden durch den Index $s = 1, \dots, N$ gezählt. Es gibt zwei externe Felder U_A und U_B , die auf die Segmente des Typs A bzw. B wirken. Die mean-field Wechselwirkungspotentiale für die Energie sind E_A und E_B und die über das Ensemble gemittelten Dichten sind ρ_A und ρ_B .

Wir beginnen mit der Zustandssumme Q für n Ketten in einem externen Potential U ,

$$Q[U] = \text{Spur} \exp \left(-\beta \left[H + \sum_{l=1}^n \sum_{s=1}^N U_s(\mathbf{R}_{sl}) \right] \right), \quad (\text{A.2})$$

wobei H der Hamiltonian ist und U_s je nach Wert von s in der Kette l U_A oder U_B ist. Die Spur ist die Integration über den Phasenraum $\int(\dots) d\mathbf{p}^{nN} d\mathbf{r}^{nN}$. Wir werden allerdings im Folgenden nur vom Impuls unabhängige Wechselwirkungen betrachten, daher beschränken wir die Integration auf die Koordinaten. Der Hamiltonian für die Wechselwirkung setzt sich aus einer Summe über den idealen und den nicht-idealen Teil zusammen,

$$H = H^{nid} + H^{id}. \quad (\text{A.3})$$

In H^{id} wird die Wechselwirkung durch die Bindungen in der Kette beschrieben, H^{nid} enthält alle anderen Wechselwirkungen wie excluded volume etc. Die Zustandssumme kann auch geschrieben werden als

$$Q = Q^{id}[U] \langle \exp(-\beta H^{nid}) \rangle_U, \quad (\text{A.4})$$

wobei die ideale Zustandssumme Q^{id} gegeben ist durch

$$Q^{id}[U] \equiv \text{Spur} \exp(-\beta(H^{id} + U)). \quad (\text{A.5})$$

Das Mittel $\langle \dots \rangle_U$ ist das Mittel über das Ensemble unter Ausnutzung der Verteilungsfunktion einer idealen Kette im externen Feld. Wir führen eine mean-field Wechselwirkung ein, in der die nicht-idealen Wechselwirkungen zusammengefasst sind,

$$Q^{nid} \equiv \langle \exp(-\beta H^{nid}) \rangle_U \approx \exp(-\beta V^{nid}[\rho]), \quad (\text{A.6})$$

wobei $V^{nid}[\rho]$ das mittlere aus den nicht-idealen Wechselwirkungen resultierende Energiefunktional ist. Die Dichte ρ ist die unter Ausnutzung der Verteilungsfunktion einer idealen Kette gemittelte Dichte.

Insgesamt ist das System also in zwei Untersysteme aufgeteilt: Eins davon ist ein ideales Untersystem von n idealen Ketten in einem externen Feld mit Zustandssumme $Q^{id}[U]$. Das zweite enthält alle nicht-idealen Wechselwirkungen und hat die Zustandssumme $Q^{nid}[\rho]$. Beide Untersysteme entwickeln sich zusammen mit der Zeit. Bei jedem Zeitschritt können beide Zustandssummen aus den vorliegenden Dichtefeldern bestimmt werden. Die gesamte kanonische Zustandssumme Q des Systems ändert sich also mit der Zeit, sie wächst beim Diffusionsprozess in jedem Zeitschritt an. Wir wollen uns nun überlegen, wie wir dieses Anwachsen beschreiben können.

A.1.2. Zustandssumme des idealen Systems

Die Wechselwirkung des idealen Systems H^{id} enthält nur aus der Konnektivität der Kette resultierende Wechselwirkungen und vernachlässigt somit Korrelationen zwischen den Ketten. Daher kann Q^{id} in Zustandssummen der einzelnen Ketten $\Phi[U]$ faktorisiert werden,

$$Q^{id}[U] = \frac{\Phi[U]^n}{n!}. \quad (\text{A.7})$$

Die Zustandssumme $\Phi[U]$ einer idealen Copolymerkette in einem externen Feld $U = U_A, U_B$ ist gegeben durch

$$\Phi[U] = \frac{1}{(4\pi a^2)^{N-1}} \int_{V^N} \exp \left(-\beta \left(H^{id}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) + \sum_{s=1}^N U_s(\mathbf{R}_s) \right) \right) \mathcal{D}\mathbf{R} \quad (\text{A.8})$$

mit

$$\mathcal{D} \equiv \prod_{s'=1}^N d\mathbf{R}_{s'},$$

wobei die \mathbf{R}_s die Koordinaten der Segmente sind und U_s entweder U_A oder U_B je nach Segmenttyp s . H^{id} ist ein Edwards Hamiltonian für das Modell der frei verbundenen Kette mit konstanter Bindungslänge

$$\exp(-\beta H^{id}(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N)) = \prod_{i=2}^N \delta(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{i-1} - a|), \quad (\text{A.9})$$

wobei a die Bindungslänge ist. Die Dichtefunktionale $\rho[U](\mathbf{r})$ sind gegeben durch

$$\rho_I[U](\mathbf{r}) \equiv C_0 \cdot \prod_{s'=1}^N \delta_{Is'}^K \int_{V^N} \exp \left(\beta \left(H^{id} - \sum_{s=1}^N U_s \right) \right) \delta(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{s'}) \mathcal{D}\mathbf{R} \quad (\text{A.10})$$

mit der Normierungskonstanten C_0 . Die Dichtefunktionale werden in der Regel mithilfe von numerischen Finite-Differenzen-Methoden berechnet.

Die intrinsische freie Energie des idealen Systems ist

$$F^{id}[\rho] = -\frac{1}{\beta} n \ln \Phi + \frac{1}{\beta} \ln n! - \sum_I \int_V U_I(\mathbf{r}) \rho_I(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.11})$$

mit der Variation

$$\delta F^{id} = - \sum_I \int_V U_I(\mathbf{r}) \delta \rho_I(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.12})$$

A.1.3. Nicht-ideale Zustandssumme

Die nicht-idealen Zustandssumme Q^{nid} der mean-field Paarwechselwirkung (A.6) wird durch

$$Q^{nid} = Q_0 \exp \left(-\frac{\beta}{2} \sum_I \int_V E_I(\mathbf{r}) \rho_I(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \right) \quad (\text{A.13})$$

approximiert, wobei Q_0 eine unwichtige Konstante ist und die Wechselwirkungsfelder E_I definiert sind durch

$$E_I(\mathbf{r}) \equiv \frac{1}{4\pi\beta a^2} \sum_J \chi_{IJ} \int_V \delta(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| - a) \rho_J(\mathbf{r}') d\mathbf{r}'. \quad (\text{A.14})$$

$\chi_{IJ} = \begin{cases} \chi & \text{wenn } I \neq J \\ 0 & \text{wenn } I = J \end{cases}$ sind generalisierte Flory-Huggins-Parameter. Die freie Energie des nicht-idealen Systems ist

$$F^{nid} \equiv \frac{1}{\beta} \ln Q^{nid} = \frac{1}{\beta} \ln Q_0 + \frac{1}{2} \sum_I \int_V E_I(\mathbf{r}) \rho_I(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{A.15})$$

mit der Variation

$$\delta F^{nid} = \sum_I \int_V E_I(\mathbf{r}) \delta \rho_I(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.16})$$

A.1.4. Funktional der freien Energie

Die gesamte freie Energie des Systems ist die Summe aus den Beiträgen von idealem (A.11) und nicht-idealem System (A.15), die Variationen der Energien addieren sich ebenfalls. Wir führen hier das segmentweise chemische Potential $\mu_I \equiv E_I(\mathbf{r}) - U_I(\mathbf{r})$ ein, damit ist die gesamte Variation

$$\delta F = \sum_I \int_V \mu_I(\mathbf{r}) \delta \rho_I(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (\text{A.17})$$

Der Unterschied zwischen der Definition des segmentweisen und des gewöhnlichen chemischen Potentials liegt darin, dass sich das segmentweise chemische Potential auf die Verschiebung der freien Energie bezieht, die durch die lokale Veränderung der Segmentdichte verursacht wird. Das gewöhnliche chemische Potential bezieht sich auf die Energieänderung bei Hinzufügen oder Entfernen von Molekülen im gesamten System. Wir haben also das Funktional der freien Energie aufgeteilt in einen idealen Teil, der für die Mischungsentropie steht, und einen nicht-idealen Teil, der für die Mischungsenthalpie steht.

A.1.5. Diffusionsgleichung

Nun wollen wir uns überlegen, welche Effekte für die Diffusionsgleichung wichtig sind [79]-[82].

In einem inkompressiblen System ist der gesamte Fluss immer 0. Dies kann leicht in der Diffusionsgleichung durch ein zusätzliches externes Feld berücksichtigt werden [79, 80, 21]. In einem Blockcopolymersystem mit zwei Komponenten A und B führt dies zu einer reduzierten Flussgleichung mit dem chemischen Potential $\mu \equiv \mu_A - \mu_B$.

Die Onsagerkoeffizienten sind gewöhnlich Operatoren, die von der Konformation abhängen und damit indirekt auch vom Dichteprofil. Die einfachste Näherung für die kurzen Ketten vernachlässigt die Verbindung zwischen den Segmenten (local coupling),

$$\Lambda_{IJ}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \begin{cases} 0 & \text{wenn } I \neq J \\ D\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\rho_A(\mathbf{r}')\rho_B(\mathbf{r}') & \text{wenn } I = J \end{cases}, \quad (\text{A.18})$$

wobei D die Diffusionskonstante eines Segments ist.

Es kann außerdem wichtig sein, einen Term für stochastisches Rauschen zu berücksichtigen, um zu verhindern, dass das System in einer metastabilen Phase gefangen bleibt. Damit wird die Diffusionsgleichung zu

$$\frac{\partial \rho_A}{\partial t} = D \nabla \rho_A (1 - \rho_A) \cdot (\nabla \mu + \nabla \eta), \quad (\text{A.19})$$

wobei das Rauschen η dem Fluktuations-Dissipations-Theorem genügt.

A.2. Monte Carlo Simulationen

Die Monte Carlo Methode (MC) wurde von von Neumann, Ulam und Metropolis am Ende des zweiten Weltkriegs entwickelt, um die Diffusion von Neutronen in spaltbaren Materialien zu beschreiben. Statistisches Sampling-Experimente wurden auch vorher schon benutzt, der neue Beitrag liegt darin, dass bestimmte mathematische Probleme untersucht werden können, indem man ein statistisches Analogon findet, das dann durch stochastische Sampling-Experimente gelöst wird. Die gängigste Anwendung der Monte Carlo Methode ist die numerische Integration [83].

Es gibt statische und dynamische Monte Carlo Methoden. Statisch sind diejenigen Methoden, die eine Folge von statistisch unabhängigen Proben mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung π erzeugen. Dynamische Methoden erzeugen eine Folge von korrelierten Stichproben aus einem stochastischen Prozess (häufig ein Markov-Prozess), der die Wahrscheinlichkeitsverteilung π als Gleichgewichtsverteilung besitzt.

A.2.1. Statische Monte Carlo Methoden

Gegeben sei ein System mit dem Zustandsraum S , der hier der Einfachheit halber als diskret angesehen wird. $\pi = \{\pi_x\}_{x \in S}$ sei eine Wahrscheinlichkeitsverteilung auf S und $A = \{A(x)\}_{x \in S}$ sei eine reelle Observable. Das Ziel ist die Formulierung eines Monte Carlo Algorithmus, um den Erwartungswert

$$\langle A \rangle_\pi \equiv \sum_{x \in S} \pi_x A(x) \quad (\text{A.20})$$

zu bestimmen. Der einfachste Weg ist, unabhängige Stichproben X_1, \dots, X_n von einer Verteilung π zu erzeugen und dann den Mittelwert über die Stichproben

$$\bar{A} \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(X_i) \quad (\text{A.21})$$

als Näherung für $\langle A \rangle_\pi$ zu verwenden. Für diese Näherung gilt $\langle \bar{A} \rangle = \langle A \rangle_\pi$. Die Varianz ist

$$\text{var} \langle \bar{A} \rangle \equiv \langle \bar{A}^2 \rangle - \langle \bar{A} \rangle^2 = \frac{1}{n} \text{var}_\pi(A) \equiv \frac{1}{n} (\langle A^2 \rangle_\pi - \langle A \rangle_\pi^2). \quad (\text{A.22})$$

Es ist auch erlaubt, Stichproben X_1, \dots, X_n aus einer beliebigen Wahrscheinlichkeitsverteilung ν zu erzeugen und dann die Gewichte $W(x) \equiv \frac{\pi_x}{\nu_x}$ zu verwenden. Für diese gilt $\sum_{x \in S} \nu_x W(x) = 1$ und $\sum_{x \in S} \pi_x W(x)^{-1} = 1$. Es gibt zwei Gründe, aus denen man diese

Vorgehenweise anwenden möchte: Zum Einen kann es unmöglich sein, die Verteilung π effizient zu erzeugen, so dass man gezwungen ist, die einfachere Verteilung ν zu verwenden. Dies ist häufig in der statistischen Physik der Fall. Zum Anderen möchte man manchmal einen wesentlich effizienteren Algorithmus von einer günstig gewählten Verteilung ν verwenden. Wir müssen nun unterscheiden, ob die Wichtungsfunktion genau oder nur bis auf eine Konstante bekannt ist:

Wenn $W(x)$ bekannt ist, kann man den Mittelwert der gewichteten Stichproben

$$\bar{A}^{(W)} \equiv \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n W(X_i) A(X_i) \quad (\text{A.23})$$

als Schätzfunktion verwenden. Für die Schätzfunktion gilt

$$\langle \bar{A}^{(W)} \rangle = \langle W A \rangle_\nu = \langle A \rangle_\pi. \quad (\text{A.24})$$

Die Varianz ist

$$\text{var}(\bar{A}^{(W)}) = \frac{1}{n} (\langle (W A)^2 \rangle_\nu - \langle W A \rangle_\nu^2) = \frac{1}{n} (\langle W A^2 \rangle_\pi - \langle A \rangle_\pi^2). \quad (\text{A.25})$$

Diese Abschätzung kann entweder besser oder schlechter als die Standard Monte Carlo Methode sein. Dies hängt von der Wahl der Verteilung ν ab. Die optimale Wahl ist eine Verteilung, die $\langle W A^2 \rangle_\pi$ unter der Bedingung $\langle W^{-1} \rangle_\pi = 1$ minimiert,

$$W(x)^{-1} = \frac{|A(x)|}{\sum_{x \in S} \pi_x |A(x)|}, \quad (\text{A.26})$$

d.h. $\nu_x = \text{const} \cdot |A(x)| \pi_x$. Wenn $A(x) \geq 0$ ist, so hat die daraus resultierende Abschätzung eine Varianz von 0. Allerdings ist dies unpraktisch, da wir den Nenner in Gleichung (A.26) kennen müssen, um $W(x)$ zu kennen, und diesen Nenner wollen wir ja gerade durch die Näherung bestimmen. Trotzdem gewinnen wir daraus die Erkenntnis, dass wir $W(x)^{-1}$ so wählen sollten, dass es $|A(x)|$ so gut es geht imitiert, dass aber zusätzlich $\sum_{x \in S} \pi_x W(x)^{-1} = 1$ analytisch zu berechnen sein muss.

Es gibt in der statistischen Mechanik häufig Fälle, in denen $W(x)$ bekannt ist bis auf einen konstanten Normierungsfaktor. Ist zum Beispiel $\pi_x = Z^{-1} \exp(-\beta H(x))$ und $\nu_x = Z'^{-1} \exp(-\beta' H(x))$, dann ist $W(x) = \frac{Z}{Z'} \exp(-(\beta - \beta') H(x))$. Wir können hier unmöglich den Quotienten der beiden Zustandssummen berechnen.

In diesem Fall müssen wir eine Abschätzung für den Quotienten

$$\bar{A}^{(W, \text{ratio})} \equiv \frac{\sum_{i=1}^n W(X_i) A(X_i)}{\sum_{i=1}^n W(X_i)} \quad (\text{A.27})$$

benutzen, weil sich nun der unbekannte Vorfaktor herauskürzt. Diese Abschätzung hat einen kleinen systematischen Fehler,

$$\langle \frac{Y}{Z} \rangle \approx \frac{\langle Y \rangle}{\langle Z \rangle} \left(1 - \frac{\text{cov}(Y, Z)}{\langle Y \rangle \langle Z \rangle} + \frac{\text{var}(Z)}{\langle Z \rangle^2} \right) \quad (\text{A.28})$$

und damit ist

$$\langle \bar{A}^{(W, \text{ratio})} \rangle = \langle A \rangle_\pi - \frac{1}{N} (\langle W A \rangle_\pi - \langle W \rangle_\pi \langle A \rangle_\pi) + \mathcal{O}\left(\frac{1}{n^2}\right). \quad (\text{A.29})$$

Da der systematische Fehler von der Ordnung $\frac{1}{n}$ und die Standardabweichung von der Ordnung $\frac{1}{\sqrt{n}}$ ist, kann man diesen Fehler in der Regel gegenüber den Fluktuationen im System vernachlässigen.

Optimal gewählt ist ν , so dass $\langle W(A - \langle A \rangle_\pi)^2 \rangle_\pi$ unter der Bedingung $\langle W^{-1} \rangle_\pi = 1$ minimiert wird. Dies ist

$$W(x)^{-1} = \frac{|A(x) - \langle A \rangle_\pi|}{\sum_{x \in S} \pi_x |A(x) - \langle A \rangle_\pi|}. \quad (\text{A.30})$$

A.2.2. Dynamische Monte Carlo Methoden

Die grundlegende Idee von dynamischen Monte Carlo Methoden ist es, einen stochastischen Prozess mit Zustandsraum S zu "erfinden", der die Wahrscheinlichkeitsverteilung π besitzt. Dann simulieren wir diesen stochastischen Prozess ausgehend von einer zufälligen Anfangskonfiguration. Sobald das System im Gleichgewicht ist, können wir zeitliche Mittel bestimmen, die für lange Simulationszeiten gegen die Mittelwerte der Verteilung π konvergieren. Wir erfinden also eine stochastische Zeitentwicklung für das System, die allerdings nicht unbedingt etwas mit der tatsächlichen Dynamik des Systems zu tun haben muss. Wir wählen die Dynamik am Besten so, dass sie möglichst effizient implementiert werden kann.

Der stochastische Prozess ist immer ein Markov-Prozess und wir nehmen auch hier der Einfachheit halber an, dass der Zustandsraum diskret ist. Wir betrachten eine Markov-Kette mit Zustandsraum S und Wahrscheinlichkeitsmatrix $P = \{p(x \rightarrow y)\} = \{p_{xy}\}$, die die folgenden beiden Bedingungen erfüllt:

1. Ergodizität: Für jedes Paar $x, y \in S$ gibt es ein $n \geq 0$, so dass die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang von x nach y im n -ten Schritt $p_{xy}^{(n)} > 0$ ist.
2. Gleichgewicht: Für jedes $y \in S$ soll gelten, dass $\sum_{x \in S} \pi_x p_{xy} = \pi_y$.

In diesem Fall kann man zeigen, dass π die eindeutige stationäre Verteilung der Markov-Kette $P = \{p_{xy}\}$ ist und dass die Verteilung dieser Markov-Kette für lange Zeiten unabhängig vom Anfangszustand gegen die Verteilung π konvergiert.

Daher ist die Simulation einer Markov-Kette P eine geeignete Monte Carlo Methode, um Mittelwerte bezüglich π abzuschätzen. Allerdings kann die Varianz, die durch diese Abschätzung erzeugt wird, aufgrund der Korrelation der aufeinanderfolgenden Zustände X_i wesentlich höher sein als wenn man unabhängige Proben nimmt.

Sei nun $A = \{A(x)\}_{x \in S}$ eine reelle Funktion auf dem Zustandsraum S . Wir betrachten eine stationäre Markov-Kette, d.h. wir starten entweder im stationären Zustand mit der Verteilung π oder wir starten mit einem beliebigen Zustand und warten, bis das System equilibriert ist. Dann ist $\{A(t)\} \equiv \{A(X_t)\}$ ein stationärer stochastischer Prozess mit Mittelwert

$$\mu_A \equiv \langle A_t \rangle = \sum_{x \in S} \pi_x A(x) \quad (\text{A.31})$$

und unnormierter Autokorrelationsfunktion

$$C_{AA}(t) \equiv \langle A_s A_{s+t} \rangle - \mu_A^2 = \sum_{x, y \in S} A(x) (\pi_x p_{xy}^{(t)} - \pi_x \pi_y) A(y). \quad (\text{A.32})$$

Die normierte Autokorrelationsfunktion ist dann

$$\rho_{AA}(t) \equiv \frac{C_{AA}(t)}{C_{AA}(0)}. \quad (\text{A.33})$$

Typischerweise zerfällt ρ_{AA} exponentiell mit $\rho_{AA}(t) \propto \exp(-|t|/\tau)$ für große t . Wir definieren die exponentielle Autokorrelationszeit

$$\tau_{exp,A} = \limsup_{t \rightarrow \infty} \frac{t}{-\log |\rho_{AA}(t)|} \quad (\text{A.34})$$

und

$$\tau_{exp} = \sup_A \tau_{exp,A}. \quad (\text{A.35})$$

τ_{exp} ist die Relaxationszeit der langsamsten Mode des Systems.

Wir definieren nun noch die integrierte Korrelationszeit

$$\tau_{int,A} = \frac{1}{2} \sum_{t=-\infty}^{\infty} \rho_{AA}(t) = \frac{1}{2} + \sum_{t=1}^{\infty} \rho_{AA}(t), \quad (\text{A.36})$$

die den statistischen Fehler des Monte Carlo Schätzwertes $\langle A \rangle$ angibt. τ_{exp} gibt also die Relaxationszeit der langsamsten Mode an und setzt eine obere Grenze für die Anzahl an Iterationen n_b , die zu Beginn der Simulation verworfen werden sollten, bevor das System im Gleichgewicht ist ($n_b \approx 20\tau_{exp}$ ist normalerweise ausreichend). $\tau_{int,A}$ gibt den statistischen Fehler im Mittelwert $\langle A \rangle$ an, sobald das Gleichgewicht erreicht ist.

Detailed Balance

Wir müssen die Gleichgewichtsbedingung (2.) erfüllen. Eine Möglichkeit dafür ist das Auflegen einer strengeren Bedingung, die man “Detailed Balance” nennt: Für jedes Paar $x, y \in S$ gilt $\pi_x p_{xy} = \pi_y p_{yx}$. Eine Markov-Kette, die diese Bedingung erfüllt, wird reversibel genannt. Die Detailed-Balance-Bedingung bedeutet auch, dass der Operator P hermitsch ist. Aus dem Spektralsatz können wir also folgern, dass die Autokorrelationsfunktion $C_{AA}(t)$ eine Spektralzerlegung

$$C_{AA}(t) = \int_{-1}^1 \lambda^{|t|} d\sigma_{AA}(\lambda) \quad (\text{A.37})$$

besitzt, wobei das nichtnegative spektrale Gewicht $d\sigma_{AA}(\lambda)$ kompakt auf dem Intervall $[-\exp(\frac{-1}{\tau_{exp,A}}), \exp(\frac{-1}{\tau_{exp,A}})]$ ist. Daraus folgt

$$\tau_{int,A} \leq \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \exp(\frac{-1}{\tau_{exp,A}})}{1 - \exp(\frac{-1}{\tau_{exp,A}})} \right) \leq \frac{1}{2} \left(\frac{1 + \exp(\frac{-1}{\tau_{exp}})}{1 - \exp(\frac{-1}{\tau_{exp}})} \right) \approx \tau_{exp}. \quad (\text{A.38})$$

Es hat keinen Vorteil für den Algorithmus, Detailed Balance zu verwenden. Allerdings sind Systeme, die diese Bedingung erfüllen, mathematisch leichter zu analysieren.

Monte-Carlo-Algorithmus

Hier soll kurz darauf eingegangen werden, was bei der Wahl eines geeigneten Monte-Carlo-Algorithmus überlegt werden muss. Wir können die Wahl eines Monte-Carlo-Algorithmus in drei Teile aufteilen:

- zunächst muss der Algorithmus festgelegt werden
- die Gültigkeit des Algorithmus muss gezeigt werden
- die Effizienz des Algorithmus muss untersucht werden.

Um einen Monte-Carlo-Algorithmus zu spezifizieren, müssen drei Dinge festgelegt werden. Dies sind der Zustandsraum S , die gewünschte Gleichgewichtsverteilung π und die Matrix mit den Übergangswahrscheinlichkeiten $P = \{p(w \rightarrow w')\}$. S und π sind durch das Modell, das wir untersuchen möchten, festgelegt. P beschreibt die numerische Methode, mit der wir dieses Modell untersuchen wollen. Die Wahl von einem ergodischen P bestimmt zwar S und π , es ist aber trotzdem für das Verständnis sinnvoll, diese drei Schritte zu unterscheiden. Diese spiegeln nämlich in der Regel chronologisch die Schritte wider, die man bei der Einführung eines Monte-Carlo-Algorithmus geht.

Die Festlegung von P kann man in zwei Schritte aufteilen: Zunächst wird die Menge der erlaubten Bewegungen, d.h. die Übergänge von w nach w' mit $p(w \rightarrow w') > 0$, bestimmt und anschließend die Wahrscheinlichkeiten $p(w \rightarrow w')$ für die erlaubten Übergänge.

Nachdem der Algorithmus festgelegt wurde, muss die Gültigkeit überprüft werden. Das beinhaltet, die Ergodizität und die Forderung, dass für jedes $y \in S$ $\sum_{x \in S} \pi_x p_{xy} = \pi_y$ ist, zu überprüfen. Für die Ergodizität müssen wir zeigen, dass man von jedem Zustand $w \in S$ in endlichen Schritten zu jedem anderen Zustand $w' \in S$ gelangen kann. Die Ergodizität ist ein kombinatorisches Problem, das allein von der Menge der erlaubten elementaren Schritte abhängt und nicht von den Wahrscheinlichkeiten für diese Schritte. In der Regel werden die beiden Bedingungen gezeigt, indem man zeigt, dass P Detailed Balance für π erfüllt, oder dass Konstituenten P_1, \dots, P_N mit $P = P_1 \cdot P_2 \cdot \dots \cdot P_N$ diese Bedingung erfüllen. Für solch ein Produkt aus Konstituenten gilt nämlich, dass Detailed Balance bzw. Ergodizität für P erfüllt sind, wenn dies für die Konstituenten gilt.

Ist der Algorithmus spezifiziert, so stellt sich noch die Frage nach der Effizienz des Algorithmus, die anhand der CPU-Zeit gemessen wird, die man für die Erzeugung einer unabhängigen Probe der Verteilung π benötigt. Dies beinhaltet sowohl die Untersuchung der Autokorrelationszeiten $\tau_{int,A}$ für die zu untersuchenden Observablen A und τ_{exp} als auch die Bestimmung der Komplexität des Algorithmus, d.h. die CPU-Zeit T_{CPU} pro Iterationsschritt. Die CPU-Zeit pro statistisch unabhängiger Probe ist dann gegeben durch $2\tau_{int,A}T_{CPU}$. Daraus erhält man ein Kriterium zum Vergleich von Algorithmen: Der beste Algorithmus für gegebene S und π ist derjenige mit dem kleinsten $\tau_{int,A}T_{CPU}$, was auch von der Observablen A abhängig sein kann. Da wir meistens möglichst lange Polymerketten untersuchen wollen, müssen wir das asymptotische Verhalten von $\tau_{int,A}$, τ_{exp} und T_{CPU} für $N \rightarrow \infty$ (N ist die Anzahl der Monomere/Segmente einer Kette) untersuchen, um den besten Algorithmus zu identifizieren.

A.3. Molekulardynamik

Im Gegensatz zu Monte Carlo Simulationen sind Molekulardynamik (MD) Simulationen nicht stochastisch, sondern deterministisch. Mit Molekulardynamik-Methoden können auch dynamische Eigenschaften des Systems untersucht werden. Hier sollen nur kurz die wesentlichen Ideen zusammengestellt werden, ausführliche Beschreibungen findet man zum Beispiel in [17] und [18]. Die grundlegende Idee der Molekulardynamik ist die Modellierung

eines physikalischen Systems von N wechselwirkenden Teilchen im Rahmen der klassischen Mechanik. Die Positionen und Geschwindigkeiten von allen Teilchen sind bekannt und makroskopische Größen können durch Mittelung über die mikroskopischen Größen bestimmt werden. Abhängig von den Anfangsbedingungen stellen diese Mittelwerte nur dann sinnvolle Größen dar, wenn das System einige Zeit equilibriert wurde.

Es wäre sicherlich interessant, mit dieser Methode Systeme mit vielen langen Polymerketten zu untersuchen, in denen alle Atome mit ihren chemischen Wechselwirkungen berücksichtigt werden. Das würde allerdings den Rahmen jeder Simulation sprengen, da es numerisch viel zu aufwändig wäre. Es ist deshalb notwendig, die Komplexität des Systems zu reduzieren. Auch in Molekulardynamik-Simulationen ist aus diesem Grund coarse-graining notwendig. Um mehrere Monomere in einem Segment zusammenzufassen, gibt es verschiedene Ansätze. Sie unterscheiden sich darin, inwieweit die Polymerkette diskretisiert ist, wie die ersetzte Masse im neuen Segment verteilt ist und welches Kraftfeld auf die Segmente wirkt. Ein sehr häufig verwendetes Modell ist das “Bead-Spring-Modell”, bei dem die Polymerkette auf eine Kette von Kugeln reduziert wird, die mehrere Monomere repräsentieren. Die Kugeln entlang der Kette sind durch ein quasi-harmonische Potential gekoppelt und der repulsive Teil des Lennart-Jones Potentials wird für die “excluded volume” Wechselwirkung benutzt [84]. In diesem Modell kann auch die Steifigkeit der Kette berücksichtigt werden [85, 86]. Mit einem solchen Coarse-Graining können größere Systeme mit mehr Polymerketten über einen längeren Zeitraum untersucht werden. Außerdem ist es möglich, nachdem die mesoskopischen Simulationen eine Zeit gelaufen sind, durch eine realistische Abbildung zurück zum mikroskopischen Level zu gehen und die mikroskopischen Eigenschaften des Systems zu untersuchen [87, 88].

Der Molekulardynamik liegt also die numerische Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung für N Teilchen zugrunde,

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (\text{A.39})$$

wobei $\mathbf{F}_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V_i(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ ist und \mathbf{r}_i der Ort des Teilchens i , \mathbf{F}_i die Kraft auf das Teilchen i und V_i die potentielle Energie, von der die Kraft abgeleitet wird. Die Gesamtenergie des Systems ist bei der Lösung der Newtonschen Gleichung erhalten und die Mittelwerte aus der Simulation entsprechen Mittelwerten im mikrokanonischen Ensemble. Das mikrokanonische Ensemble ist allerdings meistens nicht geeignet, wenn man die Ergebnisse mit experimentellen Ergebnissen vergleichen möchte, die in der Regel andere Ensembles verwenden. Oft ist es sinnvoll, das kanonische Ensemble zu verwenden. Dies kann man tun, indem die Newtonsche Gleichung durch die Langevin-Gleichung

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V_i - \Gamma \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} + \mathbf{W}_i \quad (\text{A.40})$$

ersetzt wird, wobei hier als zusätzliche Kräfte die Reibungskraft mit der Reibungskonstanten Γ und eine stochastische Kraft \mathbf{W} (die mit Γ über das Fluktuations-Dissipations-Theorem verknüpft ist) eingeführt werden.

Das Verständnis der Wechselwirkungen innerhalb der Ketten und auch zwischen verschiedenen Ketten und die Kenntnis der Kettentopologie können sehr wichtig für das Verständnis der makroskopischen Eigenschaften des Systems sein. Daher muss man sehr vorsichtig bei der Wahl des Wechselwirkungspotentials sein. Die Kraft zwischen zwei Teilchen sollte so realistisch wie möglich sein, auf der anderen Seite sollte ihre Berechnung aber

nicht zu aufwändig werden, da dies der numerisch schwierigste Teil der Molekulardynamik-Simulationen ist.

A.3.1. Potentiale

Die gängigste Paarwechselwirkung wird durch das Lennart-Jones Potential

$$V_{LJ}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

$$r_{ij} < r_{cutoff} \quad (\text{A.41})$$

beschrieben, wobei $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ der Abstand zwischen den wechselwirkenden Teilchen i und j ist, ϵ die minimale Energie und σ der Abstand, bei dem $V_{LJ}(r_{ij}) = 0$ ist. Um die Berechnung einzuschränken wurde ein Cutoff eingeführt, bei dem das Potential abgeschnitten wird. Dieses LJ-Potential kann durch die Vernachlässigung des attraktiven Teils vereinfacht werden: Der Cutoff wird am Minimum von V_{LJ} gewählt (d.h. $r_{cutoff} = \sqrt[6]{2}\sigma$) und das Potential wird verschoben, so dass es bei diesem Abstand verschwindet. Ein solches Potential nennen man auch Weeks-Chandlers-Andersen (WCA) Potential [89]

$$V_{WCA}(r_{ij}) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 + \frac{1}{4} \right]$$

$$r_{ij} < r_{cutoff}. \quad (\text{A.42})$$

Teilchen, die durch dieses Potential miteinander wechselwirken, verhalten sich wie weiche Kugeln, wenn sie weiter auseinander liegen, und wie harte Kugeln, wenn sie nah beieinander sind. Das resultierende Verhalten ist vor allem durch die Teilchendichte bestimmt. In Polymersystemen ist diese in der Regel sehr hoch, außerdem sind die Kugeln verbunden und es gibt eine Reihe excluded-volume-Wechselwirkungen. Deshalb ist dieses Potential nicht nur sehr geeignet für Polymere, sondern hat auch numerische Vorteile im Vergleich zum LJ-Potential.

Der Ausschluss des attraktiven Teils im LJ-Potential erfordert periodische Randbedingungen oder feste, undurchdringbare Wände, damit die Teilchen in der Simulationsbox bleiben. Ein Beispiel für ein Wandpotential, das Wechselwirkungen der Wand mit den Monomeren zulässt, ist das 9-3 LJ-Potential. Es beschreibt die Wechselwirkung der simulierten Teilchen mit einer unendlich ausgedehnten Wand in einem Raum mit Teilchen, die über das 12-6 LJ-Potential wechselwirken. Die Integration über Ebenen der Wandmoleküle führt zu einer glatten Wand, die durch das Potential

$$V_{LJ}^{Wand}(z) = \frac{2\pi\epsilon^{Wand}}{3} \left[\frac{2}{15} \left(\frac{\sigma^{Wand}}{z} \right)^9 - \left(\frac{\sigma^{Wand}}{z} \right)^3 \right]$$

$$z < z_{Cutoff}^{Wand} \quad (\text{A.43})$$

mit dem Abstand z von der Wand beschrieben wird. ϵ^{Wand} und σ^{Wand} sorgen dafür, dass die Wechselwirkungsstärke mit der Wand variiert werden kann.

In einer Polymerkette wird häufig eine Kombination aus zwei Potentialen benutzt, um die Bindung der Kugeln zu berücksichtigen: Das WCA-Potential sorgt für die excluded-volume-Wechselwirkungen und das attraktive Finite Extensible Non-Linear Elastic (FENE) Potential sorgt dafür, dass aufeinanderfolgende Segmente in der Kette miteinander verbunden sind. Das FENE Potential kommt sehr häufig bei der Simulation von Polymeren vor [90]. Es hat die Form

$$V_{FENE}(r_{ij}) = \begin{cases} -0.5kR^2 \ln \left(1 - \left(\frac{r_{ij}}{R}\right)^2\right) & \text{wenn } r_{ij} \leq R_0 \\ \infty & \text{wenn } r_{ij} > R_0 \end{cases} \quad (\text{A.44})$$

und hat somit die Form eines einfachen harmonischen Potentials für kleine Ausdehnungen von $\frac{r_{ij}}{R_0} < 0.2$ und beschränkt die Ausdehnungen der Feder auf R_0 . Die Überlagerung von FENE und WCA Potentialen ergibt eine Wechselwirkung einer inharmonischen Feder zwischen verbundenen Segmenten mit einer Gleichgewichtsverbindungs-länge b_0 und einer maximalen Verbindungs-länge r_{max} . Dies hat zur Folge, "dass Bond-Crossing" energetisch bestraft wird und somit das Entanglement favorisiert wird [91].

Man kann noch einige weitere Modifikationen am Potential machen und zum Beispiel die Asymmetrie aus dem vorherigen Potential (längere Verbindungen werden kürzeren vorgezogen) aufheben oder Steifheit und Winkelabhängigkeit einführen [86].

A.3.2. Integration

Die Newtonschen Gleichungen werden meistens mit einem Verlet-Integrationsschema [92] integriert. Die Positionen und Geschwindigkeiten der Teilchen im System werden mit Hilfe eines halben Zeitschritts $t + 0.5\Delta t$ aktualisiert,

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t^2 \quad (\text{A.45})$$

und

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t. \quad (\text{A.46})$$

Anschließend wird die Kraft $\mathbf{F}(t + \Delta t)$ aus den Orten und Geschwindigkeiten aus den Gleichungen (A.45) und (A.46) berechnet. Da wir die Newtonsche Gleichung integrieren, ist $\mathbf{a}(t + \Delta t)$ einfach die Kraft geteilt durch die Masse. Die Geschwindigkeit ist schließlich gegeben durch

$$\mathbf{v}(t + \Delta t) = \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t. \quad (\text{A.47})$$

Dieses Integrationsschema ist schnell, einfach und stabil und ist zudem reversibel in der Zeit und flächenerhaltend [93].

Literaturverzeichnis

- [1] Helfand, E.; Wasserman, Z. R. In *Developments in block copolymers*; Goodman, I., Ed.; Applied Science: USA, 1982; Vol.1 , p. 99-125.
- [2] P. J. Flory. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953.
- [3] M. W. Matsen, *J. Phys.:Condens. Matter*, **14**, R21 (2002)
- [4] A. N. Semenov, *Sov. Phys. JETP* **61**, 733 (1985).
- [5] L. Leibler. *Macromolecules* **13**, 1602 (1980).
- [6] M. D. Whitmore and J. Noolandi. *J. Chem. Phys.* **93**, 2946 (1990)
- [7] J. D. Vavasour, M. D. Whitmore *Macromolecules* **25**, 5477 (1992)
- [8] M. D. Whitmore, J. D. Vavasour *Macromolecules* **25**, 2041 (1992)
- [9] M. Banaszak, M. D. Whitmore *Macromolecules* **25**, 3406 (1992)
- [10] M. W. Matsen, M. Schick *Macromolecules* **27**, 4014 (1994)
- [11] M. W. Matsen, M. Schick, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2660 (1994).
- [12] J. G. E. M. Fraaije, *J. Chem. Phys.* **99**, 9202 (1993)
- [13] N. M. Maurits and J. G. E. M. Fraaije, *J. Chem. Phys.* **107**, 5879 (1993)
- [14] E. Reister, M. Müller, K. Binder, *Phys. Rev. E* **64** 041804 (2001)
- [15] K. Binder. *Adv. Polymer Science* **138**, 189 (1999)
- [16] J. Baschnagel *Adv. Polymer Science* **152**, 41 (2000)
- [17] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *J. Chem. Phys.* **31**, 459 (1959)
- [18] A. Rahman, *Phys. Rev.* **136** A405 (1964)
- [19] K. Ch. Daoulas, M. Müller, *J. Chem. Phys.* **125**, 184904 (2006)
- [20] M. Doi, S. F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press, New York (1986)
- [21] K. Binder, *J. Chem. Phys.* **79**, 6387 (1983)
- [22] H. J. Angermann, A. Johner, A. N. Semenov *Macromolecules* **39**, 6210 (2006)

- [23] H. D. Cenicerros, G. H. Fredrickson *Multiscale Modeling and Simulation* **2**, 452 (2004)
- [24] Y. Z. Yang, F. Qiu, H. D. Zhang, Y. L. Yang *Polymer* **47**, 2205 (2006)
- [25] H. P. Huinink, M. A. van Dijk, J. C. M. Brokken-Zijp, G. J. A. Sevink *Macromolecules* **34**, 5325 (2001)
- [26] Q. Wang, P. F. Nealey, J. J. Pablo *Macromolecules* **34**, 3458 (2001)
- [27] H. P. Huinink, J. C. M. Brokken-Zijp, M. A. van Dijk, G. J. A. Sevink *J. Chem. Phys.* **112**, 2452 (2000)
- [28] M. W. Matsen, R. B. Thompson *J. Chem. Phys.* **111**, 7139 (1999)
- [29] A. Knoll, K. S. Lyakhova, A. Horvat, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerle *Nature Materials* **3**, 886 (2004)
- [30] K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, A. Horvat, R. Magerle *J. Chem. Phys.* **120**, 1127 (2004)
- [31] A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerle *J. Chem. Phys.* **120**, 1117 (2004)
- [32] G. Szamel, M. Müller *J. Chem. Phys.* **118**, 905 (2003)
- [33] L. Tsarkova, A. Knoll, G. Krausch, R. Magerle *Macromolecules* **39**, 3608 (2006)
- [34] I. Park, S. Park, H.-W. Park, T. Chang *Macromolecules* **39**, 315 (2006)
- [35] B. Lee, I. Park, J. Yoon, S. Park, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, M. Ree *Macromolecules* **38**, 4311 (2005)
- [36] A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, R. Magerle *Phys. Rev. Lett.* **89**, 035501 (2002)
- [37] D. A. Hajduk, H. Takenouchi, M. A. Hillmyer, F. S. Bates, M. E. Vigild, K. Almdal *Macromolecules* **30**, 3788 (1997)
- [38] M. E. Vigild, K. Almdal, K. Mortensen, J. P. A. Fairclough, A. J. Ryan *Macromolecules* **31**, 5270 (1998)
- [39] S. Qi, Z.-G. Wang *Macromolecules* **30**, 4491 (1997)
- [40] M. W. Matsen, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, R21 (2002)
- [41] G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **26**, 4351 (1993)
- [42] G. G. Pereira, *Phys. Rev. E* **63**, 061809 (2001)
- [43] M. W. Matsen, *Phys. Rev. E* **67**, 023801 (2003)
- [44] P. D. Olmsted, S. T. Milner, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 936 (1998)
- [45] G. H. Fredrickson, *Macromolecules* **24**, 3456 (1991)

- [46] G. T. Pickett, A. C. Balazs *Macromolecules* **30**, 3097 (1997)
- [47] K. Binder, in Phase Transformations in Materials, edited by P. Hansen VCH, Weinheim, (1991)
- [48] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **28**, 258 (1958)
- [49] J.W. Cahn, J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.* **31**, 668 (1959)
- [50] H.E. Cook, *Acta Metall.* **18**, 297 (1970)
- [51] M. Kotnis, M. Muthukumar, *Macromolecules* **25**, 1716 (1992)
- [52] A. Chakrabarti, R. Toral, J.D. Gunton, M. Muthukumar, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2072 (1989)
- [53] C. Castellano, S.C. Glotzer, *J. Chem. Phys.* **103**, 9363 (1995)
- [54] J. G. E. M. Fraaije, B. A. C. van Vlimmeren, N. M. Maurits, M. Postma, O. A. Evers, C. Hoffmann, P. Altevogt, G. Goldbeck-Wood, *J. Chem. Phys.* **106**, 4260 (1997)
- [55] R. Hasegawa, M. Doi, *Macromolecules* **30**, 3086 (1997)
- [56] C. Yeung, A.C. Shi, *Macromolecules* **32**, 3637 (1999)
- [57] E. W. Edwards, M. P. Stoykovich, M. Müller, H. H. Solak, J. J. de Pablo and P. F. Nealey, *J. Polym. Sci. B* **43**, 3444 (2005)
- [58] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [59] T. Ohta, K. Kawasaki *Macromolecules*, **19**, 2621 (1986)
- [60] K. Admundson, E. Helfand, D. D. Davis, X. Quan, S. S. Patel, S. D. Smith, *Macromolecules* **24**, 6546 (1991)
- [61] K. Admundson, E. Helfand, X. Quan, S. D. Smith, *Macromolecules* **26**, 2698 (1993)
- [62] K. Admundson, E. Helfand, X. Quan, S. D. Hudson, S. D. Smith, *Macromolecules* **27**, 6559 (1994)
- [63] T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, E. E. Ehrichs, H. M. Jaeger, P. Mansky, T. P. Russell, *Science* **273**, 931 (1996)
- [64] G. G. Pereira, D. R. M. Williams, *Macromolecules* **32**, 8115 (1999)
- [65] B. Ashok, M. Muthukumar, T. P. Russell, *J. Chem. Phys.* **115**, 1559 (2001)
- [66] T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T. P. Russell, R. Kolb, *Macromolecules* **35**, 8106 (2002)
- [67] Y. Tsori, D. Andelman, *Macromolecules* **35**, 5161 (2002)
- [68] M. W. Matsen *Macromolecules* **39**, 5512 (2006)

- [69] M. W. Matsen *Soft Matter* **2**, 1048 (2006)
- [70] Y. Tsori, D. Andelman, C.-Y. Lin, M. Schick, *Macromolecules* **39**, 289 (2006)
- [71] K. Ch. Daoulas, M. Müller, J. J. de Pablo, P. F. Nealey, G. D. Smith, *Soft Matter* **2**, 573 (2006)
- [72] J. P. Hansen, I. R. McDonald, Theory of Simple fluids, Academic Press, New York, 1986.
- [73] S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc. London* **85**, 613 (1965)
- [74] M. Müller, G. D. Smith, *J. Polym. Sci. B* **43**, 934 (2005)
- [75] B. A. C. Van Vlimmeren, J. G. E. M. Fraaije, *Comp. Phys. Commun.* **99**, 21 (1996)
- [76] R. Evans, *Adv. Phys.* **28**, 143 (1979)
- [77] J. T. Chayes, L. Chayes, *J. Stat. Phys.* **36**, 471 (1984)
- [78] N. D. Mermin, *Phys. Rev. A* **137**, 1441 (1965)
- [79] P.-G. de Gennes, *J. Chem. Phys.* **72**, 4756 (1980)
- [80] P. Pincus, *J. Chem. Phys.* **75**, 1996 (1981)
- [81] K. Kawasaki, K. Sekimoto, *Phys. Status Solidi A* **148**, 361 (1988)
- [82] I. Y. Erukhimovich, A. N. Semenov, *Sov. Phys. JETP* **63**, 149 (1986)
- [83] H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, Numerical Recipes, Cambridge University Press: Cambridge (1986)
- [84] M. Bishop, M. H. Kalos, H. L. Frisch, *J. Chem. Phys.* **70**, 1299 (1979)
- [85] R. Faller, F. Müller-Plathe, *Chem. Phys. Chem.* **3**, 180 (2001)
- [86] M. Bulacu, E. Van der Giessen, *J. Chem. Phys.* **123** 114901 (2005)
- [87] K. Kremer, F. Müller-Plathe, *MRS Bull.* **26** 205 (2001)
- [88] K. Kremer, F. Müller-Plathe, *Mol. Sim.* **28**, 729 (2002)
- [89] J. D. Weeks, D. Chandler, H. C. Andersen *J. Chem. Phys.* **54**, 5237 (1971)
- [90] H. R. Warner, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **11**, 379 (1972)
- [91] K. Kremer, G. S. Grest, *J. Chem. Phys.* **92**, 5057 (1990)
- [92] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, K. R. Wilson, *J. Chem. Phys.* **76**, 637 (1982)
- [93] D. Frenkel, B. and Smit, Understanding molecular simulations: from algorithms to applications, 1. edn, Academic Press, San Diego, 2001

- [94] C.-Y. Lin, M. Schick *J. Chem. Phys.* **125**, 034902 (2006)
- [95] T. Honda, T. Kawakatsu In *Nanostructured Soft Matter*; A. V. Zvelindovsky, Ed.; Springer, 2007; p. 482.
- [96] M. W. Matsen. Self-Consistent Field Theory and Its Applications. In *Soft Matter, Volume 1: Polymer Melts and Mixtures*, Wiley-VHC, Weinheim, 2006
- [97] F. S. Bates, G. H. Fredrickson *Annu. Rev. Phys. Chem.* **41**, 525 (1990)
- [98] M. W. Matsen, F. S. Bates *Macromolecules* **29**, 1091 (1996)
- [99] A. K. Khandpur, F. S. Bates, S. Förster, I. W. Hamley, A. J. Ryan, W. Bras *Macromolecules* **28**, 8796 (1995)
- [100] P. Lambooy *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 2899 (1994)
- [101] N. Koneripalli *et al.*, *Macromolecules* **28**, 2897 (1995)
- [102] M. W. Matsen *J. Chem. Phys.* **106**, 7781 (1997)
- [103] L. H. Radzilowski, B. L. Carvalho, E. L. Thomas *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **34**, 3081 (1996)
- [104] C. Harrison, M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, N. Yao *Macromolecules* **31** 2185 (1998)
- [105] K. O. Rasmussen, G. Kalosakas *J. Polymer Science Part B-Polymer Physics* **40**, 1777 (2002)
- [106] A. J. Schultz, C. K. Hall, J. Genzer *J. Chem. Phys.* **117**, 10329 (2002)
- [107] T. Geisinger, M. Müller, K. Binder *J. Chem. Phys.* **111**, 5241 (1999)
- [108] L. H. Radzilowski, B. L. Carvalho, E. L. Thomas, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **34**, 3081 (1996)
- [109] C. Harrison, M. Park, P. M. Chaikin, R. A. Register, D. H. Adamson, N. Yao, *Macromolecules* **31** 2185 (1998)
- [110] Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations in Polymer Science, K. Binder, editor, Oxford University Press (1995)

Danke

An erster Stelle möchte ich mich bei Barbara Drossel bedanken: Danke, dass Du mich bei meiner Arbeit unterstützt und motiviert hast und ich all die Hilfe bekommen habe, die ich brauchte! Ich danke Dir für deine unkomplizierte, intensive Betreuung und werde auch unsere gemeinsamen Unternehmungen und unsere musikalischen Aktivitäten in guter Erinnerung behalten.

Außerdem bin ich sehr dankbar, dass ich in der Arbeitsgruppe von Marcus Müller Unterstützung und Anregungen für meine Arbeit bekommen habe: Danke Marcus, dass ich so freundlich in Deiner Arbeitsgruppe aufgenommen wurde und dass Du mir so viele Hilfestellungen und Anregungen gegeben hast. Ich danke auch Kostas Daoulas, der mir für meine SCFT-Programme Tipps gab und mich bei den Arbeiten zum elektrischen Feld unterstützte.

Für ein gutes Arbeitsumfeld möchte ich mich bedanken bei Christian, Tiago, Daniel, Agnes, Tamara, Eva und den anderen (ehemaligen) Mitarbeitern aus der Arbeitsgruppe in Darmstadt. Ich danke außerdem Martin, Nikita, Birger, Giovanni und Veronica für angenehme Aufenthalte in Göttingen.

Ich danke von ganzem Herzen Klaus für seine Liebe und dass er mein Leben so lebenswert macht! Meinen Eltern danke ich für all die Liebe, Unterstützung und Motivation, ohne die ich es niemals geschafft hätte, diesen Weg zu gehen.

Außerdem danke ich Rebecca, Corona, Dragana, Alex, Suse, Lotta, Elias und Claudia für die vielen schönen Momente, die ich mit Euch verbracht habe!

Zum Schluss möchte ich mich für die finanzielle Unterstützung durch die Deutsche Telekom Stiftung bedanken.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Rosa Marianne Heckmann geb. Breuer
geboren am	24. April 1984
in	Bochum
Familienstand	verheiratet, eine Tochter

Studium

seit 10/2007	Promotionsstudentin im FB Physik der TU Darmstadt
08/2007	Master of Science in Physics, TU Darmstadt
08/2006	Bachelor of Science in Physik, TU Darmstadt
09/2005 - 03/2006	ERASMUS-Studium am Institut National Polytechnique de Grenoble, Frankreich
10/2002 - 06/2003	Schülerstudium Mathematik, Ruhr-Universität Bochum

Schule

08/1994 - 06/2003	Städtisches Gymnasium Märkische Schule Wattenscheid, Bochum
08/1990 - 06/1994	Dietrich-Bonhoeffer-Grundschule Eppendorf, Bochum

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, die vorliegende Dissertation ohne Hilfe Dritter nur mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln angefertigt zu haben. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht. Diese Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Darmstadt, 14.12.2010